

Estudo da Contaminação de Solos por Exploração Mineira em S. Pedro da Cova

David Emanuel Magalhães Melo da Cunha

Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente – Especialização
em Tecnologias de Remediação Ambiental

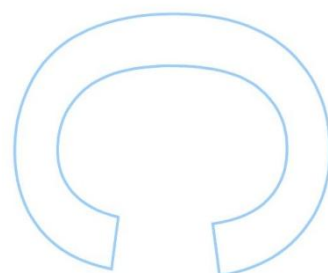
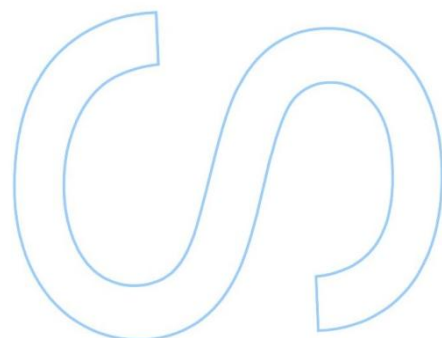
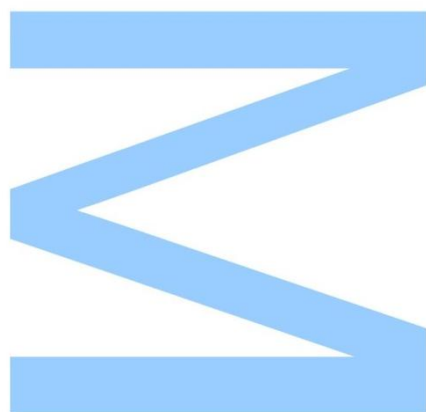
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
2013

Orientador

Luís Miguel Álvares Ribeiro, Professor Auxiliar, Faculdade de
Ciências da Universidade do Porto.

Coorientador

Jorge Espinha Marques, Professor Auxiliar, Faculdade de
Ciências da Universidade do Porto.

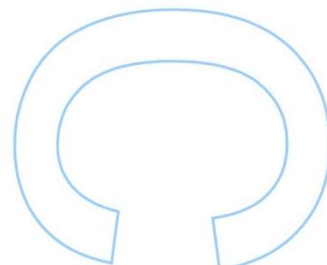
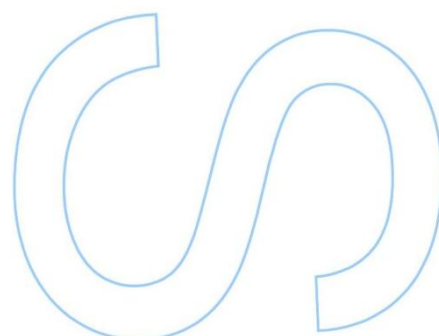
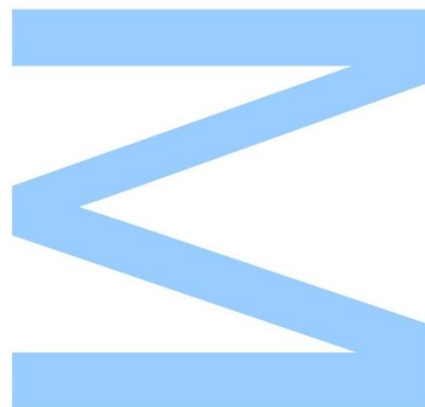




Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Agradecer ao meu orientador, o professor Luís Miguel Álvares Ribeiro, pela orientação prestada na realização desta tese e pelo apoio durante a realização do trabalho laboratorial.

Ao meu coorientador, o professor Jorge Espinha Marques, pelo companheirismo, apoio, incentivo, disponibilidade e contributo para o trabalho realizado.

Ao professor Paulo Almeida, pelas opiniões prestadas e pelo apoio aquando da realização do trabalho laboratorial.

À Dr.^a Cristina Marisa Ribeiro de Almeida pela disponibilidade e ajuda prestada.

Agradecer aos pais e irmã por todo o apoio prestado durante a elaboração desta tese.

Aos meus amigos/as, Diana Silva, Cristina Santos, Cistina Ferreira, Vânia Pinto, Gervais Moupele, Ricardo Ferreira e Wilson Santos pela amizade, companhia, ajuda e apoio na realização desta tese.

A todos os professores desta faculdade, por todos os conhecimentos transmitidos ao longo destes anos e pelo grande contributo na minha formação académica e pessoal.

Ao professor Fernando Rocha da Universidade de Aveiro.

“As primeiras civilizações humanas surgiram quando o homem aprendeu a cultivar o solo, sendo a agricultura a atividade mais importante até aos dias de hoje”.

Radojević e Bashkin (1999).

Resumo

Os solos são sistemas dinâmicos que revestem a camada mais superficial da crosta terrestre e que se encontram em constante evolução, sob a influência de fatores geológicos, biológicos e climáticos. Em grande medida, os solos servem de suporte físico para o desenvolvimento da maioria das espécies terrestres incluindo as plantas que servem de base aos ecossistemas. Normalmente, os solos naturais estão em equilíbrio, sendo a erosão verificada nas camadas superficiais compensada pela formação de novo solo em profundidade. Contudo, a crescente intervenção do homem nestes sistemas, para fins agrícolas e de construção, veio perturbar este equilíbrio, destruindo em poucos anos o que a natureza demorou milhares de anos a construir.

A contaminação de solos por efluentes de minas e escombreyras é um dos problemas verificados atualmente como consequência da exploração mineira.

Neste trabalho, foi feito um estudo aos solos envolventes às saídas de galeria da mina de São Pedro da Cova, em Gondomar.

O objetivo deste trabalho foi fazer a caracterização dos solos envolventes às saídas das galerias da mina e a um ribeiro contaminado pelas águas das galerias, nomeadamente solos para fins agrícolas e estudar a presença de determinados metais indicadores de contaminação.

Pelos resultados obtidos, ficou demonstrado que os solos envolventes às saídas das galerias da mina, assim como os solos agrícolas adjacentes ao ribeiro contaminado (ribeiro da Murta) apresentam um elevado teor de metais indicadores de poluição, nomeadamente de ferro.

Palavras-chave: Solos; contaminação; exploração mineira; efluentes de minas; São Pedro da Cova; metais; ferro.

Abstract

Soils are dynamic systems that cover the top layer of the earth's crust and are constantly evolving under the influence of geological, biological and climate factors. To a large extent, soils serve as physical support for the development of most terrestrial species including plants that underpin ecosystems. Typically, natural soils are in equilibrium, and the erosion observed in the surface layers is compensated by the formation of new soil in depth. However, the increasing intervention of man in these systems, for agricultural and construction purposes will disrupt this balance, destroying in a few years what it took nature thousands of years to build.

Soil contamination by effluents from mines and tailings is currently one of the problems encountered as a result of mining.

In this work, a study was done to soils surrounding the exits of the mine gallery of São Pedro da Cova in Gondomar.

The aim of this study was to characterize the soil surrounding the exits of the mine galleries and a stream contaminated by water galleries, including soil for agricultural purposes and to study the presence of certain metals contamination indicators.

The results obtained demonstrated that the soil surrounding the exits of the mine galleries, as well as agricultural land adjacent to the stream contaminated (Ribeiro da Murta) have a high content of metals pollution indicators such as iron.

Keywords: Soil, contamination, mining, mine effluents; São Pedro da Cova, metals, iron.

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	III
Abstract	IV
Índice de figuras	VII
Índice de Tabelas	XI
Lista de abreviaturas.....	XIII
1. Introdução.....	2
1.1. Conceitos fundamentais de Pedologia	2
1.2. Componentes principais dos solos e fatores de formação	4
1.3. Perfil do solo.....	6
1.4. Propriedades físicas do solo	9
1.4.1. Cor	9
1.4.2. Textura do solo.....	10
1.4.3. Estrutura do solo.....	12
1.4.4. Densidade real, densidade aparente e porosidade total	14
1.4.5. Reação do solo.....	15
1.5. Classificação dos solos.....	16
2. Enquadramentos	20
2.1. Localização da área de estudo	20
2.2. Enquadramento geológico	22
2.3. Enquadramento geomorfológico	23
2.4. Enquadramento climatológico.....	23
2.5. Enquadramento pedológico	24
2.6. Localização e caracterização dos pontos de amostragem	25
2.6.1. Locais da primeira recolha de amostras de solos	26
2.6.2. Locais da segunda recolha de amostras de solos.....	35
3. Materiais e Métodos	47
3.1. Materiais utilizados	47
3.2. Procedimento para a preparação das amostras de solos	49
3.3. Espetrometria de absorção atómica (EAA)	55
3.4. Procedimento Experimental.....	59
3.4.1. Preparação das soluções de HNO ₃	59
3.4.2. Avaliação dos processos de extração.....	60

3.4.3.	Preparação das soluções padrão	62
3.4.4.	Medição da condutividade elétrica e do pH.....	63
4.	Resultados e Discussão	65
4.1.	Primeira recolha.....	65
4.1.1.	Condutividade elétrica e pH das amostras de solos.....	75
4.2.	Segunda recolha.....	87
4.2.1.	Condutividade elétrica e pH.....	102
5.	Considerações Finais	122
	Bibliografia.....	123
	Webgrafia	125

Índice de figuras

Fig. 1 - Constituição do solo (adaptado de Verennes, 2003).....	4
Fig. 2 - Horizontes de um solo (extraído de Geomundo, 2012).	6
Fig. 3 - Carta de cores do solo de Munsell (extraído de Sandoxcientifica, 2012).	9
Fig. 4 - Triângulo do solo para identificar a textura do solo (extraído de Lencastre e Franco, 1992).	10
Fig. 5 - Tipos de estrutura do solo (modificado de Porta et al. 1999).....	13
Fig. 6 - Localização da área de estudo – São Pedro da Cova (extraído de: Google Earth em 15/05/2013).	20
Fig. 7 - Classificação climática de Köppen (extraído de IPMA).	24
Fig. 8 - Localização dos pontos da primeira amostragem: pontos de amostragem (1-8), galeria 1 (G1), galeria 2 (G2), galeria 3 (G3) (extraído de: Google Earth em 15/05/2013).....	26
Fig. 9 - Localização da amostra 1: a) local de recolha da amostra (1), saída da galeria 1 (G1); b) fotografia do ponto de amostragem.	27
Fig. 10 - Localização da amostra 2: a) local de recolha da amostra (2), saída da galeria 1 (G1); b) fotografia do ponto de amostragem.	28
Fig. 11 - Localização da amostra 3: a) local de recolha da amostra (3), saída da galeria 1 (G1); b) fotografia do ponto de amostragem.	29
Fig. 12 - Localização da amostra 4: a) local de recolha da amostra (4), saída da galeria 1 (G1); b) fotografia do ponto de amostragem.	30
Fig. 13 - Localização da amostra 5: a) local de recolha da amostra (5), saída da galeria 1 (G1); b) fotografia do ponto de amostragem.	31
Fig. 14 - Localização da amostra 6: a) local de recolha da amostra (6), saída da galeria 2 (G2); b) fotografia do ponto de amostragem.	32
Fig. 15 - Localização da amostra 7: a) local de recolha da amostra (7), saída da galeria 3 (G3); b) fotografia do ponto de amostragem.	33
Fig. 16 - Localização da amostra 8: a) local de recolha da amostra (8), saída da galeria 3 (G3); b) fotografia do ponto de amostragem.	34
Fig. 17 - Localização dos pontos da segunda amostragem: pontos de amostragem (C1-C6, T1-T3, M1) (extraído de: Google Earth a 15/05/2013).	35
Fig. 18 - Localização da amostra C1: a) local de recolha da amostra (C1); b) fotografia do ponto de amostragem.	36
Fig. 19 - Localização da amostra C2: a) local de recolha da amostra (C2); b) fotografia do ponto de amostragem.	37

Fig. 20 - Localização da amostra C3: a) local de recolha da amostra (C3); b) fotografia do ponto de amostragem.	38
Fig. 21 - Localização da amostra C4: a) local de recolha da amostra (C4); b) fotografia do ponto de amostragem.	39
Fig. 22 - Localização da amostra C5: a) local de recolha da amostra (C5); b) fotografia do ponto de amostragem.	40
Fig. 23 - Localização da amostra C6: a) local de recolha da amostra (C6); b) fotografia do ponto de amostragem.	41
Fig. 24 - Localização da amostra T1: a) local de recolha da amostra (T1); b) fotografia do ponto de amostragem.	42
Fig. 25 - Localização da amostra T3: a) local de recolha da amostra (T3); b) fotografia do ponto de amostragem.	43
Fig. 26 - Localização da amostra T2: a) local de recolha da amostra (T2); b) fotografia do ponto de amostragem.	44
Fig. 27 - Localização da amostra M1: a) local de recolha da amostra (M1); b) fotografia do ponto de amostragem.	45
Fig. 28 - Solo num tabuleiro a secar ao ar livre	49
Fig. 29 - Estufa para secagem das amostras de solos.....	49
Fig. 30 - Crivo de 2 mm de malha para separação das partículas de solo finas das grosseiras.	50
Fig. 31 - Frações do solo separadas: a) fração fina (diâmetro das partículas < 2 mm); b) fração grosseira (diâmetro das partículas ≥ 2 mm).	50
Fig. 32 - Balança de centígrama com saco de plástico.	50
Fig. 33 - Fração fina (< 2 mm) referente aos solos da primeira recolha.	53
Fig. 34 - Fração fina (< 2 mm) referente aos solos da segunda recolha.....	54
Fig. 35 - Principais componentes de um aparelho de EAA (adaptado de Bianchin, 2012).	55
Fig. 36 - Lâmpada de cátodo oco (extraído de Bianchin, 2012).	56
Fig. 37 - Modulação da radiação (extraído de Bianchin, 2012).....	56
Fig. 38 – Nebulizador (extraído de Bianchin, 2012).....	56
Fig. 39 - Condutivímetro Crison	63
Fig. 40 - pHmetro Crison.....	63
Fig. 41 – Reta de calibração para o ferro.	68
Fig. 42 - Reta de calibração para o zinco.....	70
Fig. 43 - Reta de calibração para o cobre.	72
Fig. 44 - Reta de calibração para o cádmio.....	74

Fig. 45 - Gobelés com amostras de solos da primeira recolha para medição da condutividade elétrica e do pH.	75
Fig. 46 - Gobelés com amostras de solos para a medição da condutividade elétrica e pH.	76
Fig. 47 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o ferro.	81
Fig. 48 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o ferro.	81
Fig. 49 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o zinco.	82
Fig. 50 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o zinco.	82
Fig. 51 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cobre.	83
Fig. 52 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cobre.	83
Fig. 53 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cádmio.	84
Fig. 54 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cádmio.	84
Fig. 55 – Localização das amostras de solos contaminadas da primeira amostragem.	86
Fig. 56 - Reta de calibração para o ferro.	88
Fig. 57 - Reta de calibração para o zinco.	90
Fig. 58 - Reta de calibração para o cobre.	92
Fig. 59 - Reta de calibração para o cádmio.	94
Fig. 60 - Reta de calibração para o manganês.	95
Fig. 61 - Reta de calibração para o manganês.	97
Fig. 62- Reta de calibração para o crómio.	99
Fig. 63 - Reta de calibração para o chumbo.	101
Fig. 64 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o ferro.	106
Fig. 65 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o ferro.	106
Fig. 66 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o zinco.	107
Fig. 67 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o zinco.	107
Fig. 68 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cobre.	108
Fig. 69 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cobre.	108
Fig. 70 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cádmio.	109

Fig. 71 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cádmio.	109
Fig. 72 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o manganês.	110
Fig. 73 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o manganês.	110
Fig. 74 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o crómio.	111
Fig. 75 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o crómio.	111
Fig. 76 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o chumbo.	112
Fig. 77 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o chumbo.	112
Fig. 78 – Localização das amostras de solos contaminadas da segunda amostragem.	114
Fig. 79 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o ferro.	117
Fig. 80 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o ferro.	117
Fig. 81 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o zinco.	118
Fig. 82 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o zinco.	118
Fig. 83 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cobre.	119
Fig. 84 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cobre.	119
Fig. 85 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cádmio.	120
Fig. 86 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cádmio.	120

Índice de Tabelas

Tab. 1 - Características dos horizontes num perfil do solo (adaptado de Radojević e Bashkin, 1999).....	7
Tab. 2 - Classes granulométricas do solo (adaptado de Espinha Marques, 2012).	11
Tab. 3 - Pesagens referentes às frações de solos da primeira recolha.	51
Tab. 4 - Pesagens referentes às frações de solos da segunda recolha.	52
Tab. 5 - Temperaturas da chama em EAA (adaptado de Radojević e Bashkin, 1999).57	
Tab. 6 - Valores de absorvância para o elemento cobre nos padrões e solos para ensaio laboratorial.....	65
Tab. 7 - Resultados obtidos para o elemento ferro nos solos da primeira recolha.....	67
Tab. 8 - Valores de concentração e de percentagem de ferro nos solos da primeira recolha.....	68
Tab. 9 - Resultados obtidos para o elemento zinco nos solos da primeira recolha.	69
Tab. 10 - Valores de concentração de zinco nos solos da primeira recolha.	70
Tab. 11 - Resultados obtidos para o elemento cobre nos solos da primeira recolha. ..	71
Tab. 12 - Valores de concentração de cobre nos solos da primeira recolha.....	72
Tab. 13 - Resultados obtidos para o elemento cádmio nos solos da primeira recolha.73	
Tab. 14 - Valores de concentração de cádmio nos solos da primeira recolha.	74
Tab. 15 - Valores de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) para os solos da primeira recolha e para a solução de KCl 0,01mol/dm ³	76
Tab. 16 - Valores de condutividade elétrica para o KCl 0,01mol/dm ³ às temperaturas de 18°C e 25°C (adaptado de Ribeiro, 2012).	77
Tab. 17 - Valores teóricos e experimentais de condutividade elétrica para KCl 0,01mol/dm ³ e 0,001mol/dm ³	77
Tab. 18 - Valores corrigidos de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) para os solos da primeira recolha.	78
Tab. 19 - Valores de pH para os solos da primeira recolha e para a solução de KCl 0,01mol/dm ³	78
Tab. 20 - Valores de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e pH para os solos da primeira recolha.....	79
Tab. 21 - Valores de concentração para os elementos analisados, condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e pH para os solos da primeira recolha.	79
Tab. 22 - Resultados obtidos para o elemento ferro nos solos da segunda recolha....	87
Tab. 23 - Valores de concentração e de percentagem de ferro nos solos da segunda recolha.....	88

Tab. 24 - Resultados obtidos para o elemento zinco nos solos da segunda recolha...	89
Tab. 25 - Valores de concentração de zinco nos solos da segunda recolha.	90
Tab. 26 - Resultados obtidos para o elemento cobre nos solos da segunda recolha. .	91
Tab. 27 - Valores de concentração de cobre nos solos da segunda recolha.....	92
Tab. 28 - Resultados obtidos para o elemento cádmio nos solos da segunda recolha.	93
Tab. 29 - Valores de concentração de cádmio nos solos da segunda recolha.	94
Tab. 30 - Resultados obtidos para o elemento manganês nos solos M1 e 2 da segunda recolha.....	95
Tab. 31 - Valores de concentração de manganês nos solos M1 e 2 da segunda recolha.....	96
Tab. 32 - Resultados obtidos para o elemento manganês para os restantes solos da segunda recolha.	96
Tab. 33 - Valores de concentração de manganês nos restantes solos da segunda recolha.....	97
Tab. 34 - Resultados obtidos para o elemento crómio nos solos da segunda recolha.	98
Tab. 35 - Valores de concentração de crómio nos solos da segunda recolha.	99
Tab. 36 - Resultados obtidos para o elemento chumbo nos solos da segunda recolha.	100
Tab. 37 - Valores de concentração de chumbo nos solos da segunda recolha.	101
Tab. 38 - Valores de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e pH para os solos da segunda recolha.....	102
Tab. 39 - Valores corrigidos de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e pH para os solos da segunda recolha.	103
Tab. 40 - Valores de concentração para os elementos analisados, condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e pH para os solos da segunda recolha.	104
Tab. 41 - Valores de concentração para os elementos analisados, condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e pH para os solos da primeira e segunda recolha.....	115

Lista de abreviaturas

Ag. Mag. – agitação magnética.

Ag . Mec. – agitação mecânica.

Ag. Mag. + Aq. – agitação magnética com aquecimento.

BCD – Bacia Carbonífera do Douro.

Cond. – Condutividade elétrica.

Da – Densidade aparente.

Dr – Densidade real.

EAA – Espectrometria de Absorção Atómica.

EAAFG - Espectrometria de Absorção Atómica em Forno de Grafite.

Ex. – Exemplo.

Hab. – Habitantes.

Inf. – Inferior.

IPMA – Instituto Português da Mar e da Atmosfera.

Lat. – Latitude.

Long. – Longitude.

MO – Matéria Orgânica.

ND – Não Detetado.

Pt – Porosidade total.

Ref. – Referência.

Sup. – Superior.

INTRODUÇÃO

1.Introdução

1.1. Conceitos fundamentais de Pedologia

Os solos merecem especial atenção, pois exercem um papel muito importante nos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes e poluentes e têm um papel vital para o cultivo de alimentos. Para fazer análise dos solos é necessária prévia extração das espécies de analito e a sua conversão numa forma adequada para a análise química (Radojević e Bashkin, 1999).

A palavra grega, *pedon* significa solo. Deste modo, pedosfera é o termo usado para designar a cobertura de solo da parte terrestre do planeta. A Pedologia é a ciência que estuda os solos e os métodos de estudo e análise dos processos envolvidos. Em Pedologia, tradicionalmente, o solo é definido como uma camada pouco espessa de material não consolidado presente na superfície terrestre, contendo proporções variáveis de substâncias minerais e orgânicas, água e gases e servindo, ou podendo servir, de suporte a plantas com raízes (Espinha Marques, 2012). No entanto, de acordo com o documento World Reference Base for Soil Resources (FAO 2006), o conceito de solo deve abranger “qualquer material situado a menos de dois metros de profundidade e que esteja em contacto com a atmosfera, excetuando os organismos vivos, as áreas de gelo contínuo não cobertas por outros materiais e os corpos de água com mais de 2 m de profundidade”.

O solo é um dos principais componentes da biosfera, sendo uma camada vital do nosso planeta. Fornece um meio de suporte físico para todos os organismos terrestres, desde bactérias a plantas, animais e seres humanos. É o traço mais característico do ambiente terrestre e fornece nutrientes essenciais para os organismos vivos. Uma vez que existe uma íntima relação entre as plantas e os animais, pois estas crescem no solo e eles alimentam-se nele, pode haver um transporte de nutrientes tóxicos e poluentes ao longo da cadeia alimentar. De entre os mais variados usos que o solo pode ter, destaca-se a sua utilização para o cultivo agrícola. De referir que as primeiras civilizações humanas surgiram quando o homem aprendeu a cultivar o solo, sendo a agricultura a atividade mais importante até aos dias de hoje (Radojević e Bashkin, 1999). A sobrevivência da Humanidade depende, em grande medida, dos solos, pois deles provêm mais de 90% dos alimentos consumidos. (Espinha Marques, 2012).

Atualmente, mais de metade da população mundial vive das explorações agrícolas. A cobertura do solo do nosso planeta é impossível de destruir, no entanto, é

possível degradar a sua qualidade, de tal forma a torná-lo inútil e capaz de prejudicar gravemente o bem-estar humano. Na verdade, muitas civilizações antigas (ex. Mesopotâmia) extinguíram-se, quando a cobertura do solo em que se desenvolveram foi degradada ao ponto de se praticar uma agricultura insustentável.

Uma das principais características do solo é a sua fertilidade. Esta depende de características físicas (tais como a espessura, a textura, a estrutura, a porosidade e a condutividade hidráulica) e características químicas (pH, capacidade de troca catiónica, disponibilidade de nutrientes, entre outras). É possível restaurar a fertilidade de solos degradados. Contudo é necessário muito esforço, tempo e recursos financeiros. Há muitos exemplos em que devido ao esgotamento da fertilidade do solo, estes foram transformados em desertos (ex. Sahara, África do Norte, Ásia Central). Os processos naturais de erosão dos solos podem ser significativamente acelerados pela atividade humana. O que se verifica em diferentes partes do mundo, levando a uma diminuição da fertilidade dos solos. Anualmente são transportados 1,2 a 1,5 mil milhões de toneladas de solo pela erosão provocada pelo vento e água (Radojević e Bashkin, 1999). A desertificação do solo é um problema sério, podendo ser provocados por más práticas agrícolas. A disponibilidade de solo não é um problema numa escala global. O problema está em encontrar solos férteis no local desejado, especialmente em países em desenvolvimento.

Estes problemas surgem pela escassez de água e investimentos financeiros limitados que são necessários para manter a fertilidade do solo, no nível exigido (Radojević e Bashkin, 1999).

1.2. Componentes principais dos solos e fatores de formação

Os solos são sistemas dinâmicos e encontram-se em constante evolução, sob a influência, sobretudo, de fatores geológicos, climáticos e biológicos. Através dos processos da meteorização, os solos estão relacionados com o ciclo das rochas (Espinha Marques, 2012).

Os solos são uma mistura de minerais (ex. quartzo e argila), água, ar e matéria orgânica. Em solos mais evoluídos e férteis, cerca de metade do seu volume total é ocupado por matéria mineral e matéria orgânica. A outra metade é constituída por poros, onde circulam o ar e a água (fig.1).

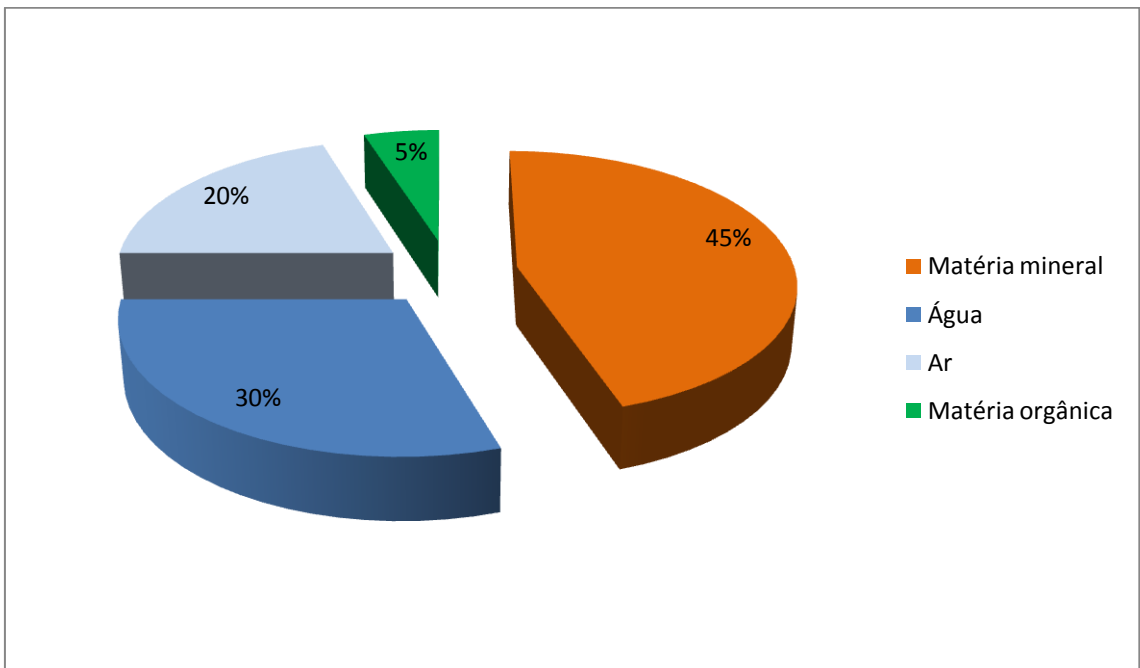


Fig. 1 - Constituição do solo (adaptado de Verennes, 2003).

Os solos são formados pela desagregação da rocha-mãe e da decomposição da matéria orgânica.

De um modo geral, os sistemas abióticos e os sistemas bióticos estão em equilíbrio, onde ocorre a destruição das camadas superficiais do solo, causada pela erosão natural, mas essa destruição é compensada pelo desenvolvimento de solo em profundidade. Contudo, a crescente intervenção do Homem leva a que este equilíbrio seja perturbado. A desflorestação e o crescente uso dos solos para fins agrícolas pode destruir, em pouco tempo, o que a natureza levou milhares de anos a construir.

Para a génese e evolução dos solos, consideram-se a influência de vários fatores, entre eles, o material geológico original, o clima, o relevo, a atividade biológica, o tempo e a influência antrópica (Espinha Marques, 2012).

1.3. Perfil do solo

O perfil do solo resulta da sua organização vertical num conjunto de camadas (horizontes), diferenciáveis pelas suas características físicas, químicas, biológicas e geológicas. Os horizontes fundamentais são designados pelas letras A, B e C, como sugerido pelo pedólogo Glinka, na primeira década do século passado e que o 2º Congresso Internacional de Ciência do Solo adotou, em 1932 (Espinha Marques, 2012).

Os horizontes principais do solo são designados da seguinte forma, do topo para a base do perfil:

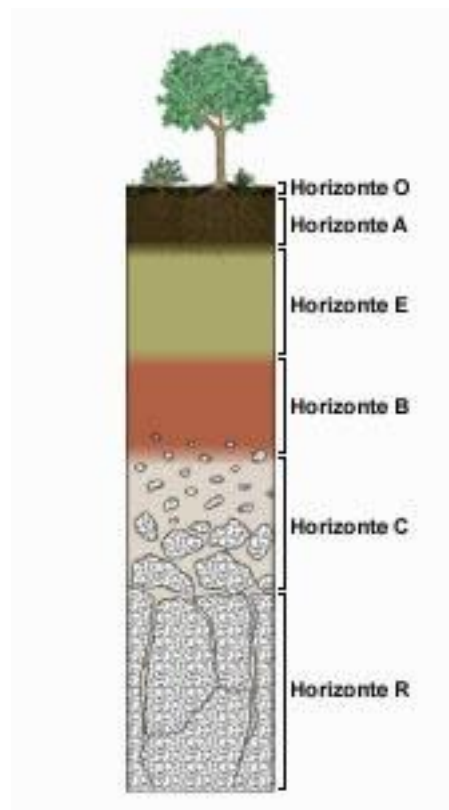


Fig. 2 - Horizontes de um solo (extraído de Geomundo, 2012).

Um perfil típico do solo é ilustrado na fig.2. Diferentes horizontes podem ser distinguidos no perfil do solo e estes têm diferentes propriedades físicas e químicas. A espessura de cada horizonte pode variar consideravelmente consoante o tipo de solo.

Na tabela seguinte, é possível observar a descrição geral de cada horizonte e as suas principais características:

Tab. 1 - Características dos horizontes num perfil do solo (adaptado de Radojević e Bashkin, 1999).

Horizonte	Descrição geral	Características específicas
H	Horizonte orgânico	Formado por acumulação de matéria orgânica não decomposta, ou parcialmente decomposta <i>in situ</i> , num local saturado de água durante pelo menos 30 dias consecutivos na maior parte dos anos, a não ser que seja drenado artificialmente.
O	Horizonte orgânico	Formado por acumulação de matéria orgânica não decomposta, ou parcialmente decomposta <i>in situ</i> , num local onde a saturação em água não ultrapasse mais que alguns dias por ano. A fração mineral corresponde apenas a uma pequena parte do volume deste material, normalmente bastante inferior a metade do seu peso.
A	Horizonte mineral	Este é um horizonte mineral formado na parte superior do solo ou logo abaixo do horizonte O. Contém bastante matéria orgânica humificada (decomposição de folhas, raízes ou partes das plantas presentes), ligada a material mineral, resultando deste modo uma cor escura. O valor máximo da matéria orgânica coincide com o valor mínimo desta nos horizontes H e O. Apresenta alto teor de nutrientes e organismos que vivem na parte superior, com baixos níveis de nutrientes em porções menores. Os minerais são lixiviados para a água e migram para baixo através do solo. A morfologia deste horizonte resulta da atuação de processos pedogenéticos. Superfícies afetadas por trabalhos agrícolas ou pastorícia são exemplos deste tipo de horizonte.

E	Horizonte mineral	Horizonte mineral que pode ser caracterizado pela perda eluvial de argilas silicatadas, compostos de ferro e de alumínio ou húmus. Este horizonte é rico em areia e silte e caracterizado pela destruição parcial ou total da estrutura petrográfica, assim como no horizonte A. Este horizonte localiza-se sob um horizonte O, H ou A e apresenta cor mais clara que os horizontes adjacentes.
B	Horizonte mineral	Horizonte mineral localizado sob um horizonte O, H, A ou E. Contém silicatos de argila, ferro, alumínio, húmus, gesso e sílica. Ocorre a precipitação de grande parte do material que foi lixiviado para fora do horizonte A. Tem menor teor de matéria orgânica e organismos vivos que o horizonte A. Observa-se a destruição total, ou quase total, da estrutura petrográfica e o desenvolvimento da estrutura pedológica.
C	Rocha meteorizada	Horizonte mineral composto por material não-consolidado e pouco afetado pelos processos pedogenéticos. Praticamente sem materiais orgânicos. Pode servir como material de origem para a fração mineral do solo. A estrutura petrográfica mantém-se preservada.
R	Rocha contínua e dura	Horizonte formado por rocha não degradada, dura e coerente, não podendo ser escavada manualmente, nem quando húmida. Podemos observar fissuras que podem apresentar preenchimento argiloso ou outro.

O perfil do solo é amplamente utilizado em estudos científicos (por ex. hidrológicos, geomorfológicos, ecológicos, agronómicos) como um modo de identificar e descrever os diferentes tipos de solos.

1.4. Propriedades físicas do solo

1.4.1. Cor

A cor do solo é uma das características mais fáceis de observar e corresponde à impressão visual provocada pela energia eletromagnética da faixa do espectro visível refletida dos objetos, podendo variar entre preto e castanho, passando também por tons avermelhados, amarelos e esbranquiçados (Varennnes, 2003).

Cada solo terá uma composição diferente, daí as diferentes variações de cor entre eles. Solos mais escuros são ricos em matéria humificada, enquanto os mais claros resultam da remoção de óxidos de ferro e alumínio. Os minerais de argila e os óxidos de ferro conferem aos solos cores de variam desde os tons amarelados até aos mais vermelhos.

A cor do solo determina-se por comparação com as cores padrão da Carta de Cores do Solo de Munsell (fig.3). Nesta carta, cada cor é caracterizada em termos de:

- matiz (hue, indicativo do comprimento de onda dominante, ou cor da radiação); R (red), Y (yellow), YR (yellow-red);
- valor (value, relativo à intensidade da radiação; 0 (preto absoluto), 10 (branco absoluto);
- croma (chroma, relacionado com a pureza do comprimento de onda dominante); 0 (cinzento neutro), 8 ou superior (cores mais fortes) (Espinha Marques, 2012).



Fig. 3 - Carta de cores do solo de Munsell (extraído de Sandoxcientifica, 2012).

1.4.2. Textura do solo

A textura de um solo pode ser definida como a proporção relativa das diferentes classes granulométricas das partículas minerais com dimensão inferior a 2 mm:

- Argila <0,002 mm Ø
- Silte ou limo 0,002-0,02 mm Ø
- Areia 0,02-2 mm Ø

Elementos grosseiros têm diâmetro superior a 2 mm.

As combinações possíveis das percentagens de areia, silte e argila agrupam-se, habitualmente, em classes texturais, as quais podem ser representadas num diagrama triangular.

A textura é uma das características mais estáveis do solo e uma das que mais condiciona o seu comportamento hidrológico. A classificação textural pode ser apresentada com maior ou menor pormenor (Espinha Marques, 2012).

Diferentes solos contêm misturas de partículas em diferentes proporções, e isto é ilustrado por meio de uma representação gráfica usando um triângulo do solo (fig.4).

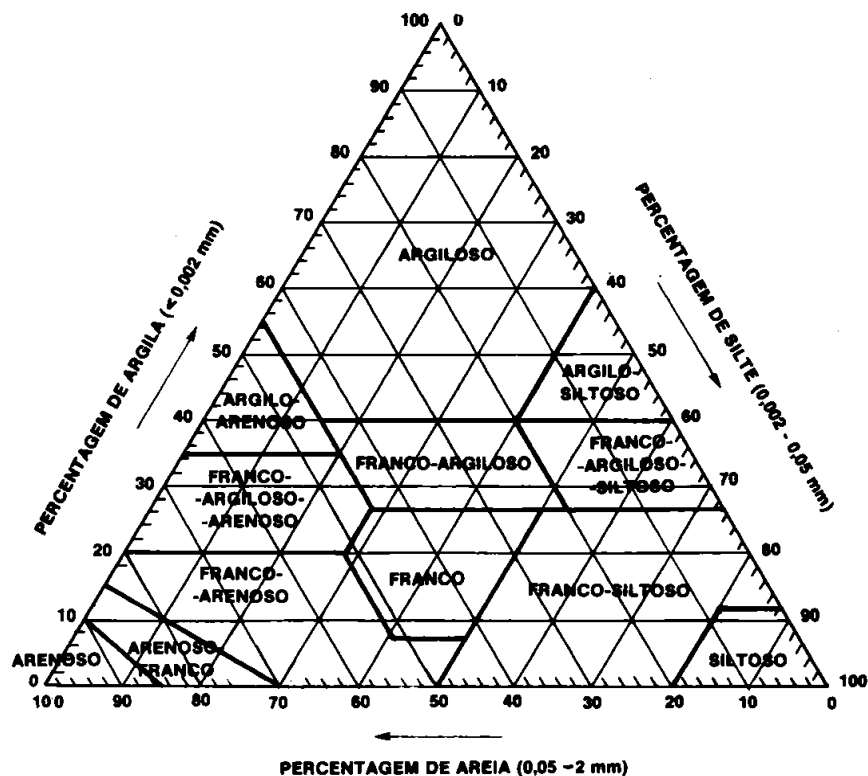


Fig. 4 - Triângulo do solo para identificar a textura do solo (extraído de Lencastre e Franco, 1992).

Na tabela 2, são apresentadas diferentes classes granulométricas para o solo segundo duas entidades diferentes.

Tab. 2 - Classes granulométricas do solo (adaptado de Espinha Marques, 2012).

Entidade	Classe granulométrica	Diâmetro aparente (mm)
Sociedade Internacional de Ciência do Solo (ISSS)	Areia grossa	$0,2 < \varnothing < 2,0$
	Areia fina	$0,02 < \varnothing < 0,2$
	Silte	$0,002 < \varnothing < 0,02$
	Argila	$\varnothing < 0,002$
Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América (USDA)	Areia muito grossa	$1,0 < \varnothing < 2,0$
	Areia grossa	$0,5 < \varnothing < 1,0$
	Areia média	$0,25 < \varnothing < 0,5$
	Areia fina	$0,1 < \varnothing < 0,25$
	Areia muito fina	$0,05 < \varnothing < 0,1$
	Silte	$0,002 < \varnothing < 0,05$
	Argila	$\varnothing < 0,002$

1.4.3. Estrutura do solo

A estrutura do solo refere-se ao modo como as partículas individuais se unem entre si, dando origem a partículas secundárias, denominadas agregados estruturais ou pedes, separados por espaços vazios (Espinha Marques, 2012).

Resulta, fundamentalmente, de interações físico-químicas entre as argilas (floculadas devido à presença de catiões, principalmente, de Ca, Fe e Al) e a MO.

Primeiramente formam-se microagregados muito estáveis (diâmetro até 50µm) resultantes da interação entre flóculos de argila, matéria orgânica humificada e catiões polivalentes. Posteriormente, formam-se macroagregados, resultantes, em especial, da atuação de diversos processos físicos e biológicos, tais como a ação mecânica das raízes e macroorganismos ou a abertura de fendas resultante de ciclos de humedecimento e de secagem do solo.

A estrutura é, habitualmente, classificada com base em critérios morfológicos dos macroagregados, de natureza qualitativa. É um dos fatores que mais condiciona o arejamento e a movimentação da água no solo. Por exemplo, estruturas compostas por macroagregados equidimensionais, associadas a espaços vazios abundantes e interligados, facilitam o escoamento em todas as direções.

Na figura 5, na página seguinte, são apresentados os tipos de estrutura do solo e suas descrições.

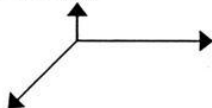

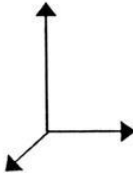

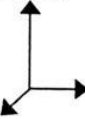





Tipo de estrutura (sem escala)	Descrição
<p>Laminar</p>  	<p>Agregados com a dimensão vertical limitada e muito menos desenvolvida do que as horizontais; faces aproximadamente horizontais.</p>
<p>Prismática</p>  	<p>Agregados com as dimensões horizontais limitadas e bastante menos desenvolvidas do que a vertical; faces verticais bem definidas e com arestas agudas. Sem topos arredondados: estrutura prismática. Com topos arredondados: estrutura colunar.</p>
<p>Colunar</p>  	
<p>Anisoforme angulosa</p>  	<p>Agregados poliédricos irregulares, de tendência equidimensional; com facetas planas ou curvas que se moldam às facetas dos agregados vizinhos. Facetas achatadas, sendo a maior parte das arestas bastante agudas: anisoforme angulosa. Algumas facetas curvas, outras achatadas, sendo a maior parte das arestas arredondadas: anisoforme subangulosa.</p>
<p>Anisoforme subangulosa</p> 	
<p>Granulosa</p> 	<p>Agregados esferóides ou poliédricos, aproximadamente equidimensionais, com pequenas facetas planas ou curvas que não se moldam ou que se ajustam mal às facetas de agregados vizinhos. Agregados pouco ou nada porosos: granulosa. Agregados porosos: grumosa.</p>
<p>Grumosa</p>	

Fig. 5 - Tipos de estrutura do solo (modificado de Porta et al. 1999).

1.4.4. Densidade real, densidade aparente e porosidade total

A densidade real (ou massa volúmica real ou de partículas, D_r) é a razão entre a massa das partículas sólidas do solo e o volume ocupado pelas mesmas, pelo que tem como dimensões ML^{-3} (g/cm^3 ou kg/m^3 , por exemplo).

A densidade aparente (ou massa volúmica aparente, D_a) corresponde à razão entre a massa e o volume da amostra do solo seco. Expressa-se nas mesmas unidades da densidade real. A densidade aparente é sempre maior do que a densidade real.

A porosidade total (P_t) do solo define-se como o rácio entre o volume de espaços vazios (ou seja, o volume ocupado pelas fases gasosa e líquida do solo) e o volume total da amostra, devendo, por isso, ser medida em amostra não perturbada, sendo expressa em percentagem. Esta propriedade depende, fundamentalmente, da estrutura e da textura do solo. A porosidade pode estimar-se a partir da densidade real e aparente, recorrendo à relação:

$$P_t = \frac{D_r - D_a}{D_r} \times 100$$

Para solos com texturas semelhantes, valores mais reduzidos de densidade aparente indicam maior arejamento e permeabilidade (Espinha Marques, 2012).

1.4.5. Reação do solo

A acidez do solo (acidez ativa ou acidez real) define-se como sendo a concentração em iões H^+ livres existentes numa solução aquosa do solo. Exprime-se pelo índice pH, que corresponde à escala logarítmica de Sorensen e mede-se numa suspensão solo/água, usualmente, numa proporção de 1:1 ou 1:2,5, através do método potenciométrico.

Diversos fatores influenciam a reação do solo. O tipo de material geológico originário pode ser de reação ácida (ex.: rocha rica em pirite) ou alcalina (ex.: rocha carbonatada). A matéria orgânica do solo é, predominantemente, constituída por substâncias ácidas.

Em climas húmidos, há tendência para os solos se acidificarem devido à substituição dos iões adsorvidos nos colóides (ex.: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) pelo ião H^+ da água da chuva. Os iões predominantes no complexo absorvente podem originar reação ácida (H^+ , Al^{3+}) ou reação alcalina (Ca^{2+} , Mg^{2+}) (Espinha Marques, 2012).

1.5. Classificação dos solos

A classificação dos solos baseia-se nas propriedades do solo que são definidas pela observação da sua divisão em horizontes, propriedades e materiais. Sempre que possível, estas devem ser observáveis no campo e mensuráveis.

Segundo a FAO, Food and Agriculture Organization (2006), podemos definir alguns tipos de solos, sendo os apresentados a seguir, os mais comuns:

➤ Arenossolos

Solos arenosos, incluindo os solos residuais resultantes da meteorização *in situ* de rochas ricas em quartzo bem como de solos desenvolvidos em sedimentos arenosos recentes (ex. dunas).

Tem origem em material transportado de textura arenosa e, mais raramente, em rochas silicatadas meteorizadas *in situ*. Podem-se encontrar nas mais variadas condições, desde condições climáticas muito variadas, diferentes geoformas e tipos de vegetação muito variável. Nas zonas áridas, apresenta um perfil com desenvolvimento incipiente. Em zonas húmidas pode ocorrer podzolização. Com horizonte E mais ou menos desenvolvido.

➤ Cambissolos

São solos com desenvolvimento incipiente de pedogénese subsuperficial. É evidente a transformação do material original, observando-se a formação de agregados estruturais, descoloração com cor acastanhada e aumento do teor de argila e/ou remoção de carbonatos.

Pode ter origem numa grande variedade de rochas e de contextos climáticos, geomorfológicos e tipos de vegetação.

➤ Fluvissolos

São solos recentes em depósitos aluvionares, podendo estar associados a ambientes fluviais, lacustres ou marinhos, tendo origem em depósitos recentes provenientes destes mesmos ambientes.

No perfil destes solos observam-se sinais de estratificação e uma fraca diferenciação de horizontes.

Este tipo de solos está presente em planícies e leques aluviais, fundos de vale e áreas pantanosas intertidais.

Encontram-se nas mais variáveis condições climáticas, por vezes associadas a zonas de cheias periódicas.

➤ **Leptossolos**

São solos muito delgados (< 25 cm de espessura) e extremamente pedregosos sobre rocha contínua.

São muito comuns em regiões montanhosas, onde a erosão é intensa. Encontram-se presentes em todas as condições climáticas.

➤ **Luvissolos**

Neste tipo de solos é possível encontrar teores elevados de argila na zona inferior do perfil, devido a processos pedogenéticos que vão originar horizontes árgicos.

Têm origem numa grande variedade de materiais consolidados, abrangendo material glacial e depósitos eólicos, aluviais e coluvais. São solos comuns em áreas aplanadas ou de baixos declives, com climas temperados frios e climas mais quentes com estações secas e húmidas bem marcadas.

➤ **Planossolos**

São solos que apresentam um horizonte superficial de cor clara, com textura grosseira, apresentando sinais de estagnação de água periódica e com transição brusca para uma camada inferior densa, com baixa permeabilidade e bastante mais argilosa que o horizonte superficial.

Associados a depósitos aluviais e coluviais argilosos, existem em zonas aplanadas periodicamente saturadas em água, sobretudo em climas subtropicais, temperados, semi-áridos e subhúmidos, com vegetação constituída por floresta pouco densa ou plantas herbáceas.

➤ **Vertissolos**

Este tipo de solos apresenta textura pesada, com alta proporção de argilas expansíveis ou materiais resultantes da meteorização, com tendência para abrir fendas em épocas secas, da superfície para o interior.

Encontram-se presentes em depressões e áreas de relevo aplanado a ondulado, especialmente em climas subtropical, semi-árido e húmido a semi-húmido, com alternância clara entre estações secas e estações húmidas.

A cobertura vegetal mais frequente neste tipo de solos é a savana, pastagem e floresta.

➤ **Tecnossolos**

São solos dominados ou fortemente influenciados pela atividade humana.

Contém quantidades significativas de artefactos. Neste tipo de solos, incluem-se solos formados a partir de resíduos (aterros sanitários, lamas e cinzas), referidos também como solos urbanos.

Podem ser encontrados em todo o planeta em locais onde a atividade humana exerceu ou exerce influência na construção de solo artificial (áreas urbanas e industriais). São exemplos deste tipo de solos, solos adjacentes a grandes obras (estradas, minas, etc.).

Devido à natureza deste tipo de solos, estes podem estar contaminados com substâncias tóxicas.

Segundo Agroconsultores & Geometral (1995):

➤ **Regossolos**

Solos de materiais não consolidados, com exclusão de materiais com textura grosseira ou com propriedades flúvicas, não tendo outro horizonte de diagnóstico além de um A úmbrico ou ócrico; sem propriedades gleicas em 50 cm a partir da superfície; sem características de diagnóstico para vertissolos ou andossolos; sem propriedades sálicas.

ENQUADRAMENTOS

2. Enquadramentos

2.1. Localização da área de estudo

A área de estudo localiza-se na freguesia de São Pedro da Cova, concelho de Gondomar, distrito do Porto, em Portugal (fig.6).

São Pedro da Cova tem uma área de 14,42 km², 16 478 habitantes (2011) e uma densidade de 1 142,7 hab/km².

As minas de carvão de São Pedro da Cova fizeram da freguesia um centro industrial com elevado valor para a economia nacional, durante cerca de 17 décadas.

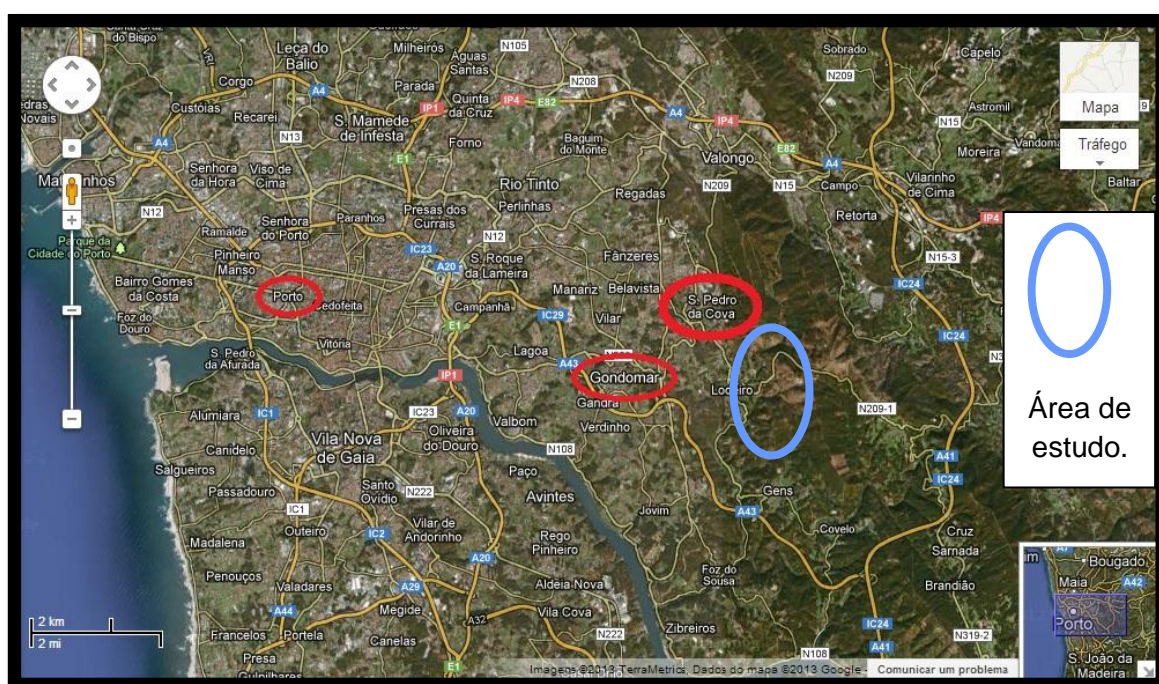
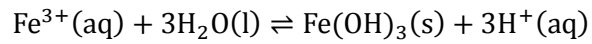
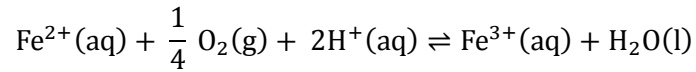
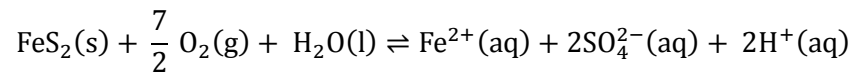


Fig. 6 - Localização da área de estudo – São Pedro da Cova (extraído de: Google Earth em 15/05/2013).

Durante a extração do carvão, há a produção de resíduos sólidos, que ficam depositados na mina ou nas escombreiras. A pirite (FeS_2) é um exemplo desse tipo de resíduos que em contacto com o ar e a água sofre oxidação, produzindo hidróxido de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que é insolúvel e fica na forma de precipitado. Este precipitado apresenta uma cor vermelha-alaranjada que é característica da drenagem ácida das minas de carvão.

Oxidação da pirite (FeS₂):



Numa primeira etapa, ocorre a oxidação da pirite onde se formam iões de Fe²⁺. Os iões de Fe²⁺ são oxidados a iões Fe³⁺ e estes são hidrolisados e geram mais acidez (H⁺). Forma-se hidróxido de ferro que é insolúvel (fica precipitado).

Na ausência de materiais alcalinos, a produção de ácidos podem prosseguir por tempo indefinido (Fungaro e Izidoro, 2006).

2.2. Enquadramento geológico

A área de estudo situa-se na região de Entre-Douro e Minho, a qual diz respeito ao Noroeste do território continental português, englobando os distritos de Viana do Castelo, Braga, Porto e, a sul do rio Douro e a parte setentrional do distrito de Aveiro. Esta vasta área está bem delimitada a oeste pelo Atlântico, a norte pelo curso internacional do rio Minho e a leste pelas linhas de cumeada que unem os maciços da Peneda-Gerês e Alvão-Marão. Estes relevos ao prolongarem-se, para sul do Douro, para as serras de Montemuro e da Freita, formam um vale aberto às influências atlânticas. Esta região enquadra-se no Maciço Hespérico caracterizado pela predominância de granitos, ocorrência restrita de xistos, mais ou menos metamorizados (Agroconsultores & Geometral, 1995).

Nesta área verifica-se a presença de uma grande estrutura geológica denominada por Anticlinal de Valongo numa extensão superior a 50 km, e que se estende desde a cidade de Valongo até Castro Daire.

A área de estudo integra a Bacia Carbonífera do Douro (BCD) a qual se localiza no Noroeste de Portugal, estendendo-se por cerca de 53 km, desde São Pedro de Fins, no concelho da Maia, até Janarde, no concelho de Arouca (Ribeiro et al, 2010). Neste local foi explorado carvão do tipo meta-antracite.

Na área de estudo, é possível encontrar uma grande variedade de fósseis do Paleozóico. Nesta era ocorreram alterações climáticas sendo o Ordovícico o período em que estas foram mais significativas (Couto e Lourenço, 2008).

O mar no Silúrico atingiu níveis superiores a o nível de base atual devido ao degelo dos glaciares. Este facto provocou alterações climáticas que permitiram a algumas espécies recuperar da grande extinção do final do Ordovícico.

No Carbonífero o mar recuara já para oeste na região de Valongo e Gondomar sendo a paisagem dominada por lagos com zonas pantanosas e rios, instalados numa região montanhosa. A Península Ibérica localizava-se nessa altura ao nível do Equador desenvolvendo-se florestas densas com árvores de grande porte em clima quente e húmido. Esta vegetação veio a dar origem ao carvão que foi explorado nas minas de S. Pedro da Cova e do Pejão (Couto e Lourenço, 2008).

2.3. Enquadramento geomorfológico

Sob o ponto de vista geomorfológico, a erosão diferencial do anticlinal de Valongo marca a paisagem da região, sendo possível observar dois alinhamentos de serras: a Serra de Santa Justa, que se prolonga no flanco oriental pelas Serras de Pias, Santa Iria, Banjas e Boneca e, no flanco ocidental as Serras do Castiçal, Flores e S. Domingos (Couto, 1993).

O vale do rio Ferreira separa estas duas serras, situando-se, a oriente, a de Pias e a ocidente a de Santa Justa. As cristas quartzíticas que ali se observam correspondem aos flancos do Anticlinal de Valongo: o flanco ocidental, representado pela Serra de Santa Justa e o flanco oriental pela Serra de Pias (Silva, 2003).

2.4. Enquadramento climatológico

O clima é relativamente fresco, com uma temperatura média anual de 12,5 a 15°C. O Inverno é temperado, livre de geadas mas ventoso no litoral, sendo bastante mais frio e sujeito a geadas para o interior, especialmente em altitude. O Verão é ameno, com uma temperatura média de 20°C nos meses mais quentes de Julho e Agosto. As precipitações médias anuais variam de 1000/1200 mm no litoral a mais de 2400 mm no interior, chegando mesmo a atingir os 3000 mm nos cimos das montanhas mais elevadas. O mês de Agosto é um mês seco, enquanto o Julho e o Setembro poderão ser considerados como meses de transição (Agroconsultores & Geometral, 1995).

Segundo o instituto português do mar e da atmosfera (IPMA), os resultados das normais climatológicas 1971-2000, as últimas disponíveis, permitem também identificar os diferentes tipos de clima, tendo-se utilizado para Portugal Continental a classificação de Köppen-Geiger, que corresponde à última revisão de Köppen em 1936. Os resultados obtidos pela cartografia, para esta classificação climática, permitem confirmar que na maior parte do território Continental o clima é Temperado, do Tipo C, verificando-se o Subtipo Cs (Clima temperado com Verão seco) e as seguintes variedades:

- Csa, clima temperado com Verão quente e seco nas regiões interiores do vale do Douro (parte do distrito de Bragança), assim como nas regiões a sul do sistema montanhoso Montejunto-Estrela (exceto no litoral oeste do Alentejo e Algarve).

- Csb, clima temperado com Verão seco e suave, em quase todas as regiões a Norte do sistema montanhoso Montejunto-Estrela e nas regiões do litoral oeste do Alentejo e Algarve.

Numa pequena região do Baixo Alentejo, no distrito de Beja, encontra-se Clima Árido – Tipo B, Subtipo BS (clima de estepe), variedade BSk (clima de estepe fria da latitude média).

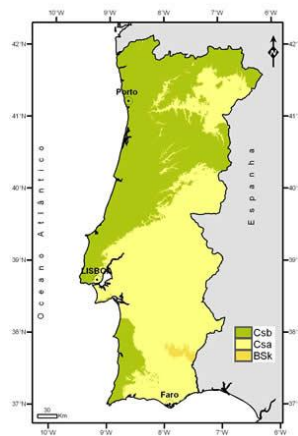


Fig. 7 - Classificação climática de Köppen (extraído de IPMA).

2.5. Enquadramento pedológico

As unidades taxonómicas presentes nos solos da área de estudo podem ser classificadas de Leptossolos, Regossolos e Cambissolos (Agroconsultores & Geometral, 1995). É ainda possível encontrar a presença de Tecnossolos (descritos em 1.5).

2.6. Localização e caracterização dos pontos de amostragem

A amostragem dos solos foi realizada em duas fases. Uma primeira recolha com oito pontos de amostragem (1-8) e, posteriormente, uma segunda recolha com onze novas amostras (C1-C4, C5sup., C5inf., C6, T1-T3 e M1). De referir que, na segunda recolha, foram recolhidas duas amostras referentes a locais da primeira amostragem para servirem como controlo.

As amostras foram recolhidas até 20 cm de profundidade, sendo removida a camada superficial de resíduos.

A contaminação verificada na área de estudo terá como origem as águas de escorrência provenientes da mina, que será o principal fator de contaminação.

2.6.1. Locais da primeira recolha de amostras de solos

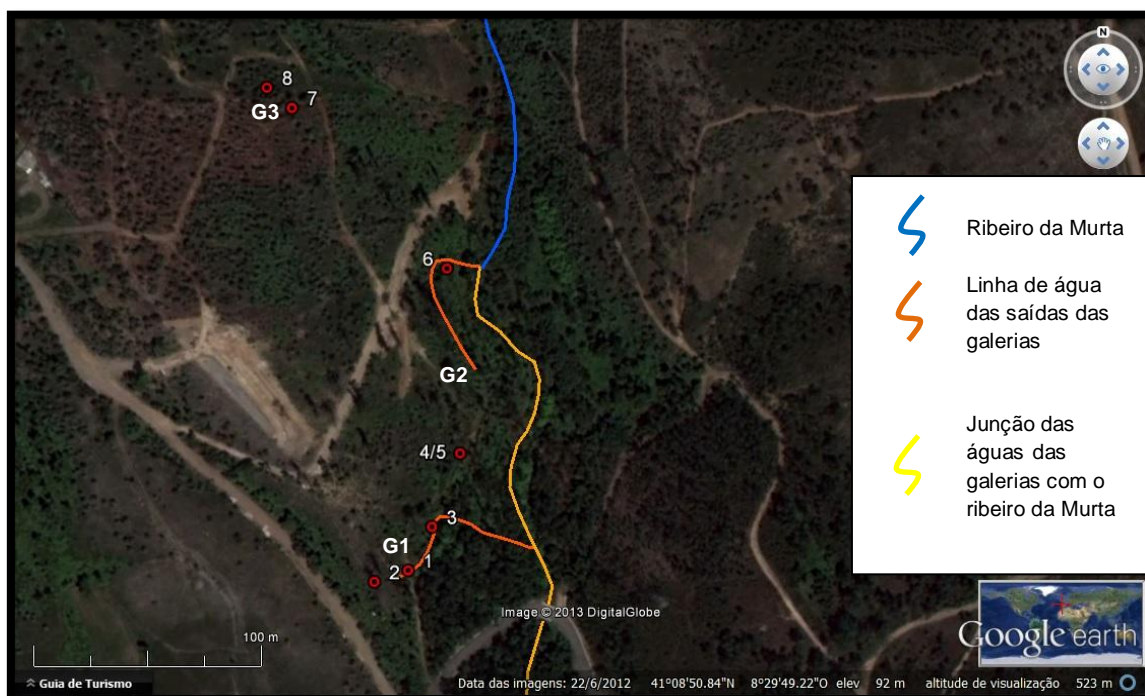


Fig. 8 - Localização dos pontos da primeira amostragem: pontos de amostragem (1-8), galeria 1 (G1), galeria 2 (G2), galeria 3 (G3) (extraído de: Google Earth em 15/05/2013).

A primeira recolha foi realizada no dia 6 de julho de 2012, sendo recolhidas amostras de solos referentes a 8 pontos de amostragem (ver pontos 1 a 8, na fig.8).

Foram recolhidas amostras nas imediações de saídas de galerias com caudal resultante de drenagem mineira (pontos 1, 3 e 6), em solos sem contaminação mineira (2 e 8), num local situado na área entre as galerias 1 e 2 (4 e 5) e junto da saída de uma antiga galeria de drenagem da mina, atualmente seca (7).

Amostra 1

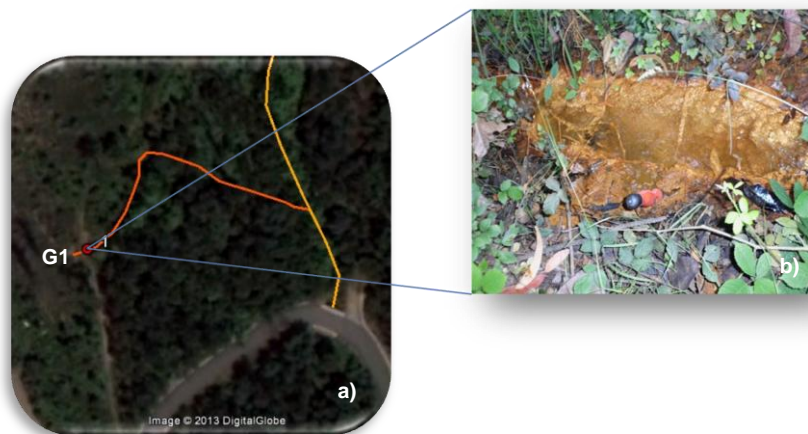


Fig. 9 - Localização da amostra 1: a) local de recolha da amostra (1), saída da galeria 1 (G1);
b) fotografia do ponto de amostragem.

Esta amostra de solo é, fundamentalmente, constituída por sedimento diretamente originado pela drenagem da mina. O material desta amostra foi retirado da margem do canal de escoamento proveniente da saída da galeria 1. A água neste local não tem origem superficial, pois independentemente da pluviosidade, o caudal mantém-se praticamente constante. Com certeza terá origem mais profunda, com mistura com uma água com características termais.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 45,8" N

Long.: 08° 29' 42,5" W

Amostra 2

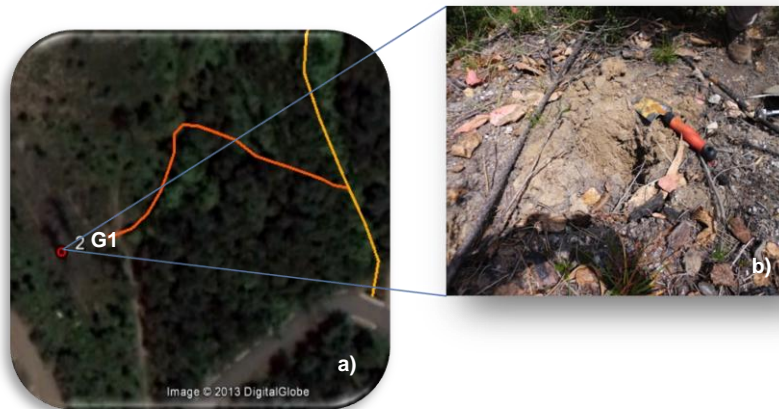


Fig. 10 - Localização da amostra 2: a) local de recolha da amostra (2), saída da galeria 1 (G1);
b) fotografia do ponto de amostragem.

Neste local pode verificar-se a ocorrência de erosão bastante acentuada, estando o horizonte A do solo praticamente ausente. Essa erosão acentuada pode ser explicada, entre outros fatores, pela ocorrência dum incêndio anteriormente à recolha. Situa-se a montante da saída da galeria 1 e apresenta algum declive. Corresponde a uma área de solo sem indícios de contaminação.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 45,4" N

Long.: 08° 29' 43,3" W

Amostra 3



Fig. 11 - Localização da amostra 3: a) local de recolha da amostra (3), saída da galeria 1 (G1);
b) fotografia do ponto de amostragem.

É uma zona onde já circulou água proveniente da drenagem mineira. A camada de solo superficial não aparenta contaminação na sua observação visual, contudo, a camada inferior apresenta aspeto visual de solo bastante contaminado, com uma cor bastante alaranjada.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 46,4" N

Long.: 08° 29' 41,4" W

Amostra 4

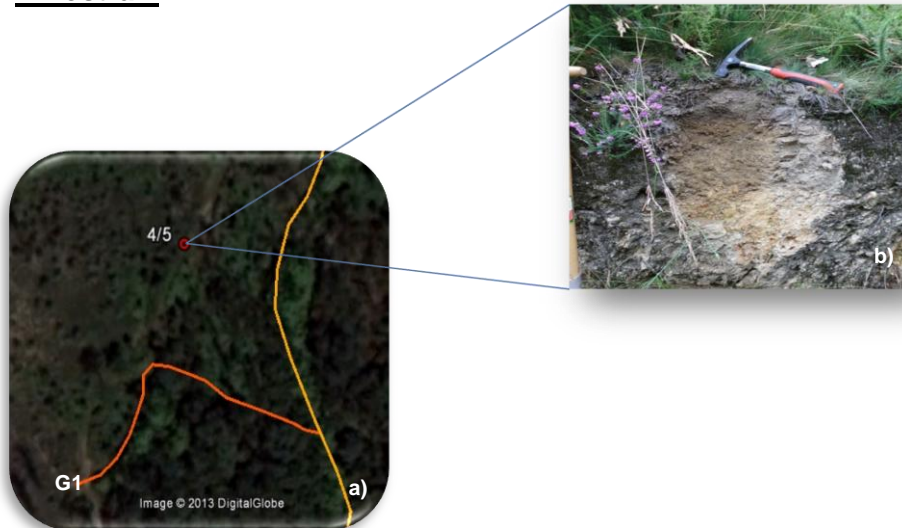


Fig. 12 - Localização da amostra 4: a) local de recolha da amostra (4), saída da galeria 1 (G1);
b) fotografia do ponto de amostragem.

Este local de amostragem situa-se entre as galerias 1 e 2 e não aparenta estar contaminado. Corresponde a uma amostra de solo do horizonte A.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 47,5" N

Long.: 08° 29' 41,5" W

Amostra 5

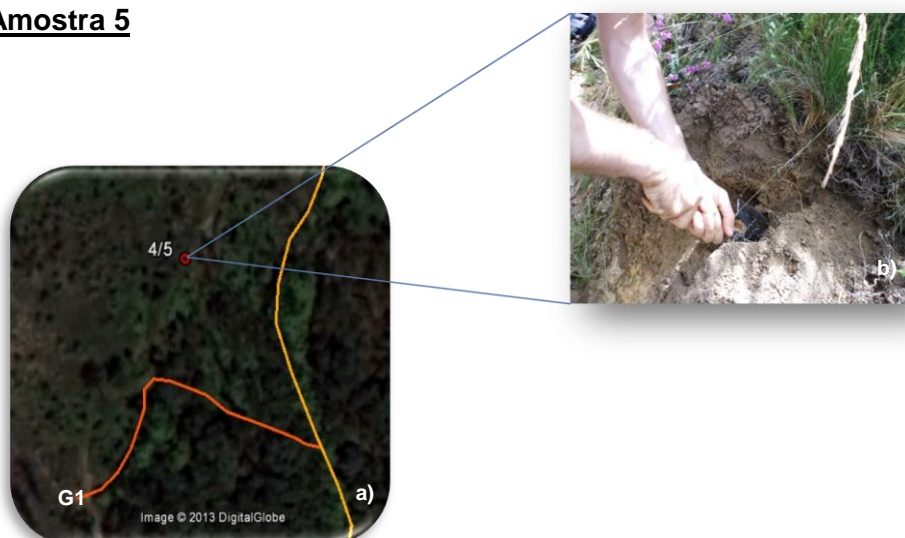


Fig. 13 - Localização da amostra 5: a) local de recolha da amostra (5), saída da galeria 1 (G1);
b) fotografia do ponto de amostragem.

Este local de amostragem situa-se entre as galerias 1 e 2 (ramificação da galeria 1). Corresponde a uma amostra de solo do horizonte B.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 49,3" N

Long.: 08° 29' 41,6" W

Amostra 6

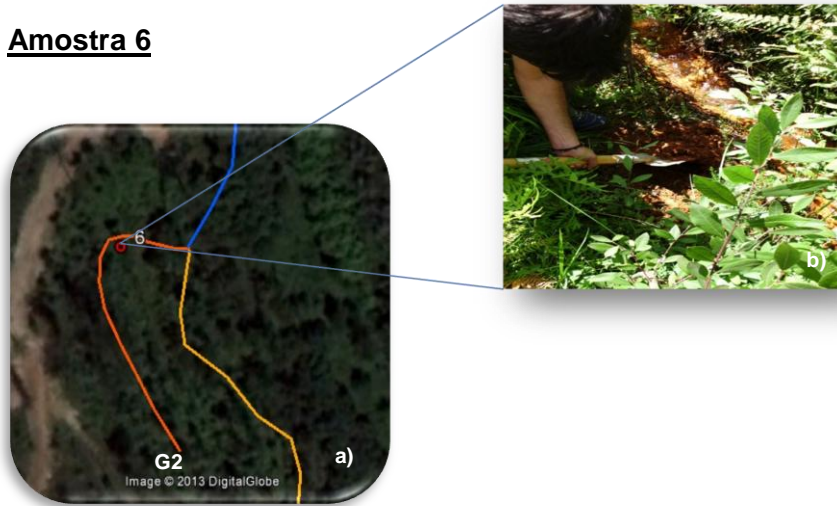


Fig. 14 - Localização da amostra 6: a) local de recolha da amostra (6), saída da galeria 2 (G2);
b) fotografia do ponto de amostragem.

Este ponto de recolha situa-se na margem do canal de drenagem da galeria 2.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 50,2" N

Long.: 08° 29' 41,5" W

Amostra 7

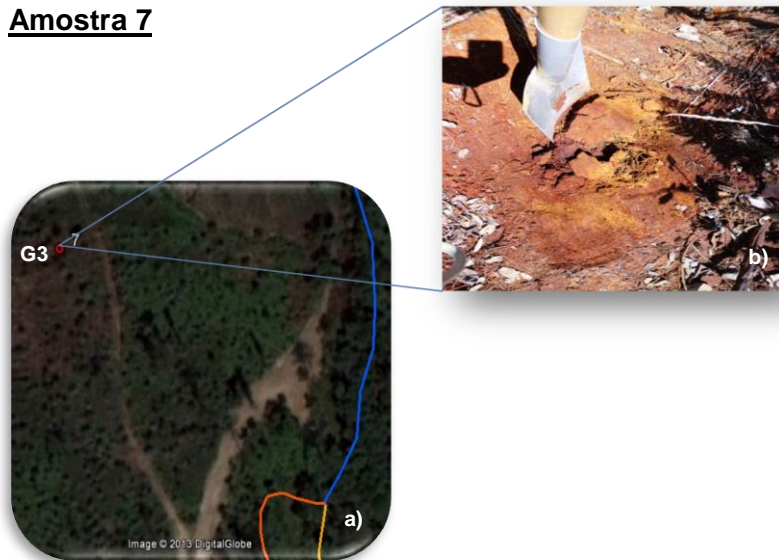


Fig. 15 - Localização da amostra 7: a) local de recolha da amostra (7), saída da galeria 3 (G3);
b) fotografia do ponto de amostragem.

Esta recolha foi feita na área correspondente à saída da galeria 3, seca no momento. A cerca de 20 cm abaixo da superfície temos rocha contínua e dura.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 52,6" N

Long.: 08° 29' 44,6" W

Amostra 8

Fig. 16 - Localização da amostra 8: a) local de recolha da amostra (8), saída da galeria 3 (G3);
b) fotografia do ponto de amostragem.

Esta amostra foi recolhida na encosta da saída da galeria 3. É uma área ardida, onde se observa muita erosão. O horizonte A é ausente. Zona onde não se observa contaminação.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 52,8" N

Long.: 08° 29' 45,1" W

2.6.2. Locais da segunda recolha de amostras de solos

A segunda recolha foi realizada no dia 30 de janeiro de 2013, sendo recolhidas amostras de onze novos pontos de amostragem (ver pontos, na fig.17), mais dois pontos referentes à primeira recolha. O conjunto de amostras correspondentes à segunda recolha pode ser dividido em seis grandes áreas:

- Amostras recolhidas no campo agrícola 1 (C1, C2 e C3);
- Amostras recolhidas no campo agrícola 2 (C4, C5sup., C5inf. e C6);
- Amostras recolhidas em tecnossolos (T1 e T3);
- Amostras recolhidas em talude (T2)
- Amostra recolhida no monte (M1);
- Amostras para controlo da primeira recolha (2 e 6).

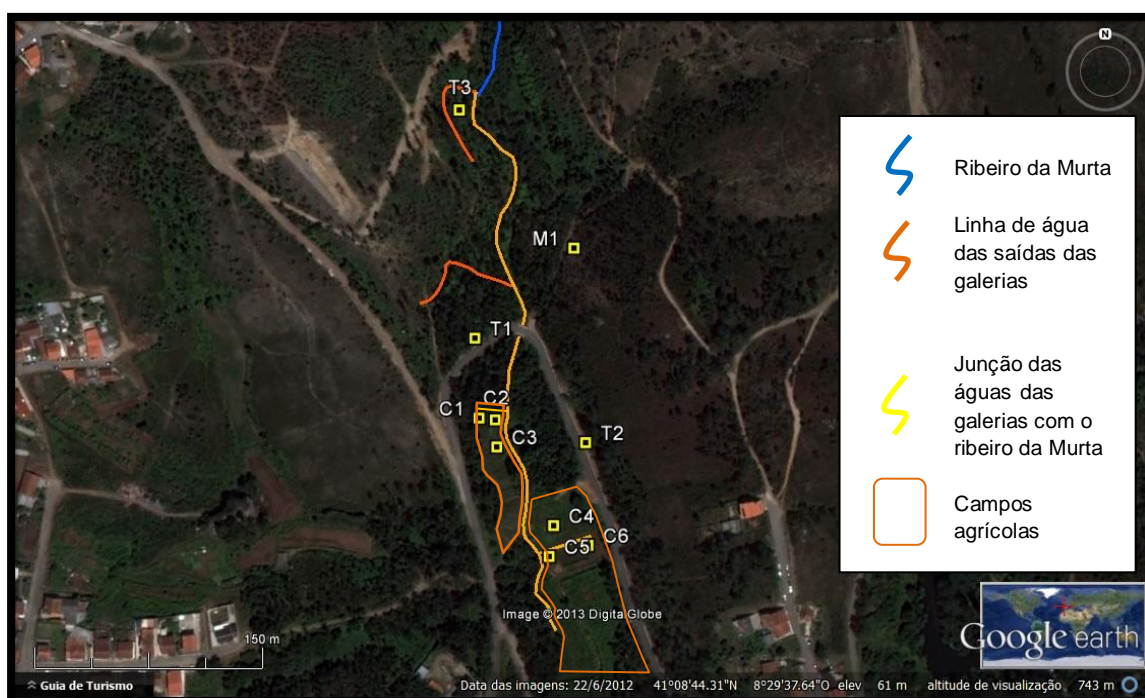


Fig. 17 - Localização dos pontos da segunda amostragem: pontos de amostragem (C1-C6, T1-T3, M1) (extraído de: Google Earth a 15/05/2013).

Amostras recolhidas no campo agrícola 1:

Amostra C1

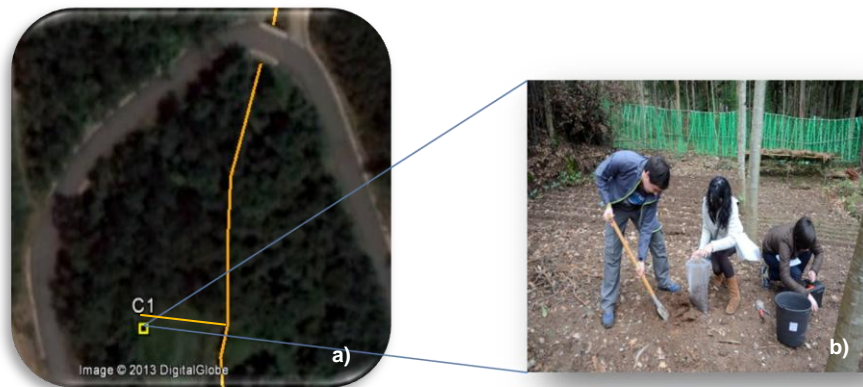


Fig. 18 - Localização da amostra C1: a) local de recolha da amostra (C1); b) fotografia do ponto de amostragem.

Amostra proveniente do campo agrícola irrigado pelo ribeiro “contaminado” junto às árvores.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 42,8" N

Long.: 08° 29' 41,3" W

Amostra C2

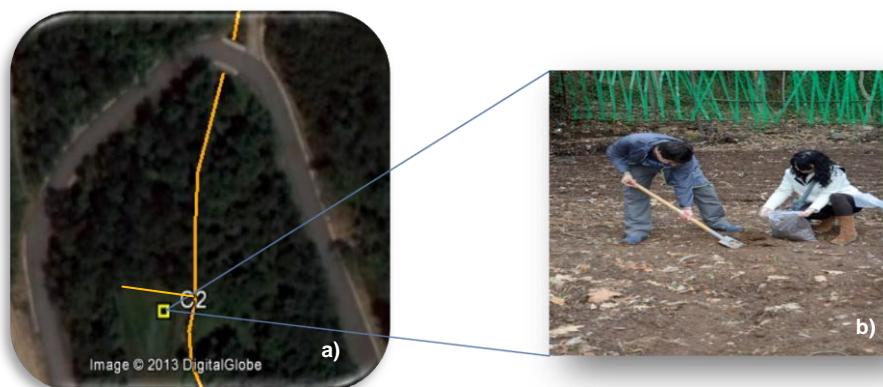


Fig. 19 - Localização da amostra C2: a) local de recolha da amostra (C2); b) fotografia do ponto de amostragem.

Amostra proveniente do campo agrícola irrigado pelo ribeiro “contaminado”, a meio do campo agrícola.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 42,6" N

Long.: 08° 29' 40,7" W

Amostra C3



Fig. 20 - Localização da amostra C3: a) local de recolha da amostra (C3); b) fotografia do ponto de amostragem.

Amostra proveniente do campo agrícola irrigado pelo ribeiro “contaminado”, recolhida junto ao ribeiro.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 42,4" N

Long.: 08° 29' 40,3" W

Amostras recolhidas no campo agrícola 2:

Amostra C4



Fig. 21 - Localização da amostra C4: a) local de recolha da amostra (C4); b) fotografia do ponto de amostragem.

Amostra recolhida no campo agrícola 2 irrigado pelo ribeiro “contaminado”, junto ao caminho de acesso ao campo.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 40,1" N

Long.: 08° 29' 38,8" W

Amostra C5



Fig. 22 - Localização da amostra C5: a) local de recolha da amostra (C5); b) fotografia do ponto de amostragem.

Amostra recolhida no campo agrícola 2 irrigado pelo ribeiro “contaminado”, junto ao ribeiro e ao canal de irrigação.

Nota: neste local foram recolhidas duas amostras, pois a camada superficial parecia visualmente não contaminada, mas a camada inferior parecia visivelmente contaminada devido à sua cor alaranjada:

- amostra C5sup. superficial de 1,5 cm ferruginosa.
- amostra C5inf. segunda camada mais escura.

Ambas as amostras foram recolhidas nas mesmas coordenadas.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 39,7" N

Long.: 08° 29' 38,6" W

Amostra C6



Fig. 23 - Localização da amostra C6: a) local de recolha da amostra (C6); b) fotografia do ponto de amostragem.

Amostra recolhida no campo agrícola 2 irrigado pelo ribeiro “contaminado”, junto ao canal de irrigação mais próximo da estrada.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 40,4" N

Long.: 08° 29' 37,3" W

Amostras recolhidas em Tecnossolos:

Amostra T1



Fig. 24 - Localização da amostra T1: a) local de recolha da amostra (T1); b) fotografia do ponto de amostragem.

Esta amostra teve origem no tecnossolo junto à estrada.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 44,4" N

Long.: 08° 29' 40,2" W

Amostra T3

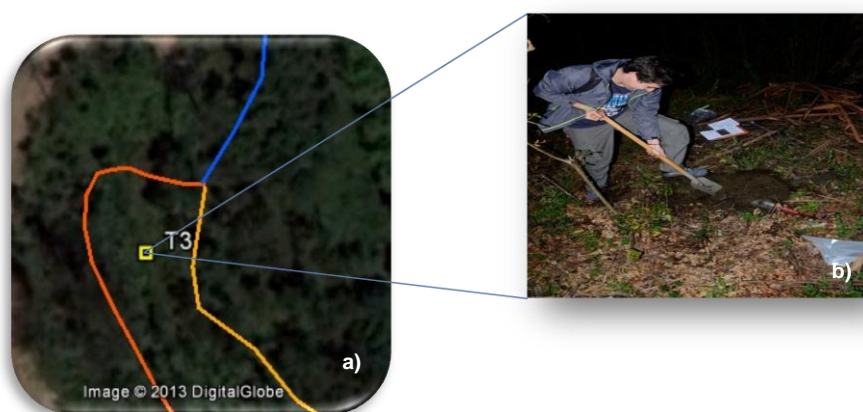


Fig. 25 - Localização da amostra T3: a) local de recolha da amostra (T3); b) fotografia do ponto de amostragem.

Amostra correspondente ao tecnossolo situado em frente da saída da galeria 2.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 49,4'' N

Long.: 08° 29' 40,8'' W

Amostras recolhidas em Talude:

Amostra T2



Fig. 26 - Localização da amostra T2: a) local de recolha da amostra (T2); b) fotografia do ponto de amostragem.

Amostra recolhida no talude junto à estrada, perto do local onde se observava a ocorrência de fluxo hipodérmico. Observa-se a existência de duas camadas distintas, uma mais porosa e a outra menos permeável. A água ao encontrar essa camada menos permeável escorre.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 38,9" N

Long.: 08° 29' 36,2" W

Amostra recolhida no monte:

Amostra M1

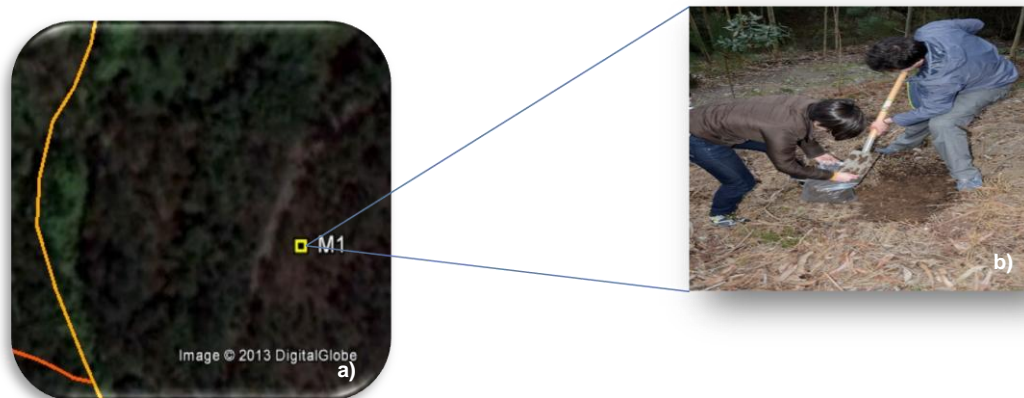


Fig. 27 - Localização da amostra M1: a) local de recolha da amostra (M1); b) fotografia do ponto de amostragem.

Amostra recolhida no monte acima da entrada da ponte.

Coordenadas geográficas:

Lat.: 41° 08' 46,7" N

Long.: 08° 29' 38,0" W

Amostras para controlo da primeira recolha (2 e 6):

Estas duas amostras foram recolhidas nos mesmos locais de amostragem da primeira recolha.

MATERIAIS E MÉTODOS

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais utilizados

➤ Campo

- Carta de solos de Munsell;
- Espátula;
- Fita métrica;
- Máquina Fotográfica;
- Martelo;
- Sacos de plástico;
- Trado;
- GPS.

➤ Laboratório de geologia

- Balança de centigrama;
- Crivo (2 mm de malha);
- Espátula;
- Estufa Jouan;
- Sacos de plástico;
- Tabuleiros.

➤ Laboratório de química

Todos os reagentes utilizados eram de qualidade p.a. ou semelhante e foram usados sem qualquer purificação adicional.

- Ácido nítrico, HNO_3 , 65%, 1 L = 1,39 kg (Merck EMSURE®);
- Agitador mecânico (CFL® 1086);
- Água desionizada, condutividade específica $<0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$;
- Água millipore, resistividade: $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$;
- Amostras de solo;
- Aparelho de espectrometria de absorção atômica – EAA (PerkimElmer Instruments AAnalyst 200);
- Balança de centigrama;
- Balões volumétricos, classe A (50, 100 mL);
- Condutímetro Crison Basic 30;

- Espátulas;
- Funil de placa porosa;
- Funis;
- Gobelés (50, 100 mL);
- Hotte;
- Matrizes;
- Papel de filtro;
- Placa de aquecimento com agitador magnético (Framo® - Gerätetechnik M 21/1);
- pHmetro Crison GLP 22;
- Pipetas volumétricas, classe A;
- Solução padrão de ferro para EAA (Fe): 10 g/L (Fluka 02583);
- Solução padrão de zinco (Zn): 1000 mg/L (Fluka);
- Solução padrão de cobre para EAA (Cu): 1000 mg/L (Fluka 38996);
- Solução padrão de cádmio (Cd): 1000 mg/L (Fluka);
- Solução padrão de chumbo (Cr): 1000 mg/L (Fluka);
- Solução padrão de chumbo (Mn): 1000 mg/L (Fluka);
- Solução padrão de chumbo (Pb): 1000 mg/L (Fluka);
- Vareta de agitação.

3.2. Procedimento para a preparação das amostras de solos

As amostras de solos recolhidas, foram levadas para o laboratório, espalhadas em tabuleiros e deixadas em contacto com o ar durante algum tempo (fig.28).



Fig. 28 - Solo num tabuleiro a secar ao ar livre

Posteriormente foram colocadas numa estufa durante três dias a 50°C (fig.29). De referir que ao final do segundo dia os solos eram remexidos para uma secagem mais rápida e eficaz.



Fig. 29 - Estufa para secagem das amostras de solos.

Depois de secas as amostras de solos, estas foram crivadas em crivos de largura de malha 2 mm, separando deste modo a fração mais fina (partículas com diâmetro < 2 mm) da mais grosseira (partículas com diâmetro \geq 2 mm) – fig.30.



Fig. 30 - Crivo de 2 mm de malha para separação das partículas de solo finas das grosseiras.

De seguida foram pesadas as diferentes frações de solo, fina e grosseira, com o saco (fig.31), sendo o saco pesado em separado para posteriores cálculos (fig.32).



Fig. 31 - Frações do solo separadas: a) fração fina (diâmetro das partículas < 2 mm); b) fração grosseira (diâmetro das partículas ≥ 2 mm).



Fig. 32 - Balança de centígrama com saco de plástico.

Em seguida são apresentadas as tabelas referentes às pesagens das frações dos solos da primeira e segunda recolha.

Tab. 3 - Pesagens referentes às frações de solos da primeira recolha.

	Elementos finos (< 2 mm) (g) Com saco	Elementos grosseiros (≥ 2mm) (g) Com saco	Saco elementos finos (g)	Saco elementos grosseiros (g)	Elementos finos (g)	% Elementos finos	Elementos grosseiros (g)	% Elementos grosseiros	Massa total da amostra (g)
Amostra 1	383,71	45,11	12,72	12,71	370,99	92	32,40	8	403,39
Amostra 2	823,66	504,98	13,02	13,09	810,64	62	491,89	38	1302,53
Amostra 3	517,26	24,64	13,46	13,51	503,80	98	11,13	2	514,93
Amostra 4	763,29	378,20	13,24	13,29	750,05	67	364,91	33	1114,96
Amostra 5	700,00	377,93	12,39	13,40	687,61	65	364,53	35	1052,14
Amostra 6	422,07	64,85	10,30	11,24	411,77	88	53,61	12	465,38
Amostra 7	468,11	68,03	13,30	13,35	454,81	89	54,68	11	509,49
Amostra 8	750,92	253,17	13,27	12,44	737,65	75	240,73	25	978,46

Tab. 4 - Pesagens referentes às frações de solos da segunda recolha.

	Elementos finos ($< 2\text{mm}$) (g) Com saco	Elementos grosseiros ($\geq 2\text{mm}$) (g) Com saco	Saco elementos finos (g)	Saco elementos grosseiros (g)	Elementos finos (g)	% Elementos finos	Elementos grosseiros (g)	% Elementos grosseiros	Massa total da amostra (g)
Amostra C1	1623,03	1067,40	21,92	22,59	1535,35	61	977,04	39	2512,39
Amostra C2	1570,62	639,81	21,41	21,84	1484,98	71	596,13	29	2081,11
Amostra C3	1558,18	455,77	18,71	22,13	1483,34	78	411,51	22	1894,85
Amostra C4	563,89	287,38	18,79	18,70	526,31	68	249,98	32	776,29
Amostra C5sup.	741,38	228,40	18,97	18,80	703,44	79	190,80	21	894,24
Amostra C5inf.	1628,28	606,07	21,87	22,25	1540,80	73	561,57	27	2102,37
Amostra C6	1186,36	779,52	19,16	18,69	1109,72	60	742,14	40	1851,86
Amostra T1	828,94	1054,26	6,41	14,00	803,30	45	998,26	55	1801,56
Amostra T2	813,31	976,32	18,69	18,85	738,55	44	938,62	56	1677,17
Amostra T3	742,39	1466,88	21,68	21,25	699,03	34	1381,88	66	2080,91
Amostra M1	1086,18	538,56	14,04	14,03	1030,02	67	510,50	33	1540,52
Amostra 2	576,32	446,76	18,86	19,04	538,60	57	408,68	43	947,28
Amostra 6	1028,60	48,56	18,89	18,76	953,04	99	11,04	1	964,08

De seguida são apresentadas as imagens referentes à fração fina (< 2 mm) de solo da primeira recolha:

		
Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
		
Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
		
Amostra 7	Amostra 8	

Fig. 33 - Fração fina (< 2 mm) referente aos solos da primeira recolha.

As imagens seguintes referem-se à fração fina (< 2 mm) de solo da segunda recolha:

			
Amostra C1	Amostra C2	Amostra C3	Amostra C4
			
Amostra C5sup.	Amostra C5inf.	Amostra C6	Amostra T1
			
Amostra T2	Amostra T3	Amostra M1	Amostra 2
			
Amostra 6			

Fig. 34 - Fração fina (< 2 mm) referente aos solos da segunda recolha.

3.3. Espectrometria de absorção atómica (EAA)

Espectrometria de absorção atómica é uma técnica analítica para a deteção qualitativa e quantitativa de elementos, empregando a absorção de radiação ótica por átomos livres, no estado gasoso.

A espectrometria de absorção atómica é um método bastante utilizado para a determinação de metais no meio ambiente (Radojević e Bashkin, 1999).

Princípio de funcionamento da técnica

Os principais componentes de um espectrómetro de absorção atómica são a fonte, o sistema de modulação do sinal, o sistema de atomização, o monocromador e o detetor (fig.35).



Fig. 35 - Principais componentes de um aparelho de EAA (adaptado de Bianchin, 2012).

Como fonte de radiação usa-se uma lâmpada de cátodo oco, cujo cátodo é construído com o mesmo metal a ser analisado (fig.36). Cada lâmpada emite comprimentos de onda característicos do metal correspondente e para cada metal é necessário utilizar uma lâmpada diferente. Como principais características deste tipo de lâmpadas podemos referir, o seu estreito perfil de emissão (apenas o analito pode absorver a radiação), a sua disponibilidade para uma grande variedade de analitos, bem como serem de operação simples, apresentarem elevada estabilidade e terem um tempo de vida relativamente longo. Existem lâmpadas multi-elementos (Bianchin, 2012), que podem ser usadas para a determinação analítica de mais do que um metal, mas com menor sensibilidade.

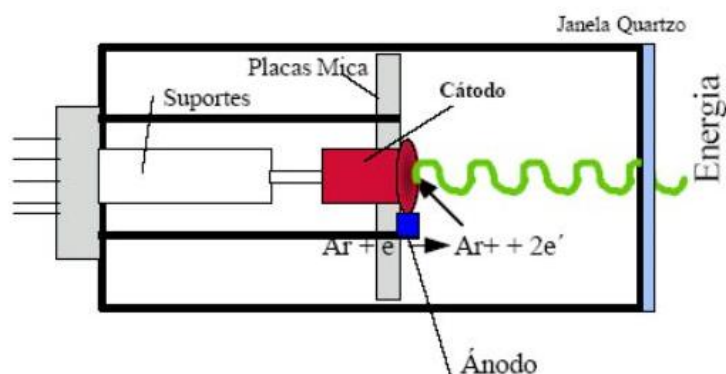


Fig. 36 - Lâmpada de cátodo oco (extraído de Bianchin, 2012).

A luz proveniente do monocromador é detetada no tubo fotomultiplicador onde é convertida em sinal elétrico (fig.37).

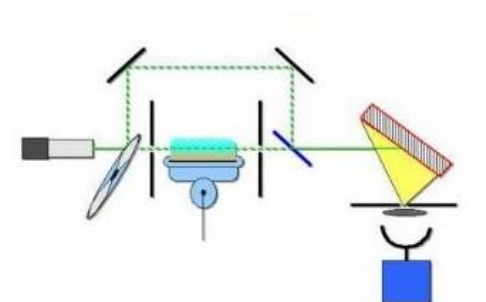


Fig. 37 - Modulação da radiação (extraído de Bianchin, 2012).

A amostra é aspirada em direção a uma chama, por um nebulizador (fig.38), que deve fazer uma conversão eficiente da amostra em gotículas, evaporando a maior parte do solvente antes de chegar à chama.

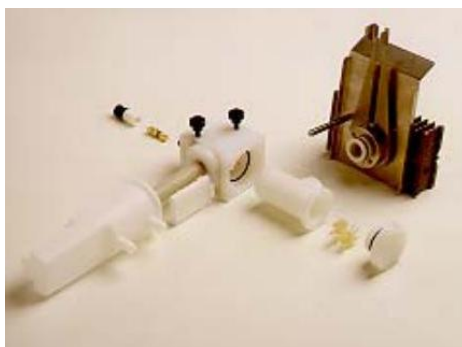


Fig. 38 – Nebulizador (extraído de Bianchin, 2012).

Na chama ocorre a evaporação do solvente e os compostos que contêm metais são volatilizados e dissociados em átomos no estado fundamental de energia.

A radiação da lâmpada é absorvida pelos átomos no estado fundamental fazendo-os passar para níveis de energia mais elevados. A absorção é proporcional ao número de átomos no estado fundamental presentes na chama. Alguns átomos são termicamente excitados, mas essa fração é tão pequena que não são observados erros de análise (Radojević e Bashkin, 1999).

Na tabela seguinte, estão indicadas as temperaturas das chamas utilizadas na espectrometria de absorção atômica.

Tab. 5 - Temperaturas da chama em EAA (adaptado de Radojević e Bashkin, 1999).

Combustível	Temperatura (K)	
	Ar	N ₂ O
Acetileno, C ₂ H ₂	2400	3200
Hidrogénio, H ₂	2300	2900
Propano, C ₃ H ₈	2200	3000

Para a maioria dos metais é indicada a chama de acetileno-ar.

Temperaturas mais elevadas, como as proporcionadas pela chama de acetileno-N₂O são necessárias para alguns metais que formam óxidos refratários (ex.: Al, Ti).

O método de espectrometria de absorção atômica é suscetível a interferências espectrais e químicas.

As interferências espectrais surgem a partir da sobreposição entre o comprimento de onda da linha de ressonância escolhida e a linha emitida por outro metal presente na amostra. As linhas de absorção são muito estreitas (0,005 nm), pelo que é raro encontrarem-se casos de interferência espectral significativa em espectrometria de absorção atômica, mesmo que tal ocorra, é possível selecionar a linha correspondente a outro metal e fazer com que esta não interfira na absorção.

As interferências químicas podem inibir o processo de atomização por dois processos:

- Formação dum composto estável, por dissociação incompleta (ex.: determinação do cálcio na presença de fosfato), ou por formação de compostos refratários (ex.: Al₂O₃). Estes só são dissociados em chamas de temperatura mais elevada (ex.: acetileno-N₂O).
- Ionização de átomos no estado fundamental de acordo com a expressão:



A ionização de átomos no estado fundamental reduz o grau de absorção, o que pode ser evitado usando chamas com temperaturas baixas, de modo a provocar uma dissociação satisfatória, ou por adição de um supressor de ionização (catião metálico com um potencial de ionização inferior).

Outro tipo de interferências também podem ocorrer, quer pela presença de fragmentos moleculares, quer pela fumaça presente na chama.

Este tipo de problema pode ser eliminado pela realização de uma correção de fundo. Grande parte dos aparelhos de espectrometria de absorção atômica já está equipada com correção de fundo através de uma lâmpada de arco de deutério. Uma boa maneira de ver se a correção de fundo é necessária é analisar um conjunto de padrões de calibração e amostras, uma vez sem a correção de fundo e uma vez com a lâmpada de arco de deutério ligada, traçar os dois gráficos de calibração e comparar os resultados: se não houver diferenças significativas não é necessária a correção de fundo para as análises particulares.

Outros problemas podem ser causados por diferentes características físicas (densidade, viscosidade, etc.) entre a amostra e o solvente usado para a preparação dos padrões de calibração, os chamados efeitos de matriz.

Estes podem ser minimizados através da matriz correspondente, ou seja, certificando-se que os padrões e as amostras não diferem muito na sua composição, e utilizando o mesmo solvente para ambas as amostras e padrões. O método de adição padrão em vez da calibração convencional, também elimina este problema.

Atualmente, muitos laboratórios possuem aparelhos de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAAFG). A EAAFG envolve a atomização eletrotérmica dentro de um forno de tubo de grafite em vez da atomização em chama. Devido ao pequeno volume do tubo (9 x 50 mm), podem ser analisadas amostras de pequenos volumes (1-100 µL) e a técnica é mais sensível que a espectrometria de absorção atômica em chama.

Os limites de deteção para a maioria dos metais são 100-1000 vezes menor com a EAAFG do que a EAA em chama. Deste modo, amostras com concentrações de metais abaixo do limite de deteção em EAA de chama podem ser detetados em EAAFG (Radojević e Bashkin, 1999).

Entre outros fatores, devemos ter em conta a sensibilidade e o limite de deteção. A sensibilidade representa a variação na resposta a uma pequena variação na quantidade a ser determinada. O limite de deteção corresponde à concentração de analito que gera um sinal significativamente diferente do sinal de um branco ou do ruído de fundo (Bianchin, 2012).

3.4. Procedimento Experimental

Para a realização das extrações foi utilizado ácido nítrico.

Foram feitas diluições do ácido concentrado de modo a preparar soluções com as concentrações de 7 mol/dm^3 (1:1), 1 mol/dm^3 e $0,25 \text{ mol/dm}^3$ do mesmo ácido.

De referir que a preparação destas soluções foi realizada numa hotte.

3.4.1. Preparação das soluções de HNO_3

- **Preparação da solução 1:1 HNO_3 $7,0 \text{ mol/dm}^3$**

Esta solução foi preparada a partir da solução concentrada de ácido nítrico para o processo de extração com aquecimento e agitação magnética (descrito à frente) e para a preparação da solução de ácido nítrico $1,0 \text{ mol/dm}^3$.

Num gobelé, foram adicionados 300 mL de ácido nítrico concentrado a 300 mL de água millipore.

- **Preparação da solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol/dm}^3$**

Esta solução foi preparada a partir da solução de ácido nítrico $7,0 \text{ mol/dm}^3$ para os processos de extração com agitação magnética e com agitação mecânica.

Mediu-se 22 mL da solução de ácido nítrico $7,0 \text{ mol/dm}^3$ e adicionou-se a um pouco de água millipore numa proveta de 150 mL, perfazendo depois o volume a 150 mL com água millipore.

- **Preparação da solução de HNO_3 $0,25 \text{ mol/dm}^3$**

Esta solução foi preparada a partir da solução de ácido nítrico concentrado para lavagem do material.

Mediu-se 9 mL da solução de ácido nítrico concentrado e adicionou-se a um pouco de água millipore num gobelé de 500 mL, e o volume foi perfeito a 500 mL com água millipore.

3.4.2. Avaliação dos processos de extração

Na literatura consultada (Radojević e Bashkin, 1999), encontraram-se três propostas de métodos alternativos para a extração dos metais nos solos.

- **Agitação Magnética**

Numa balança de centígrama, pesaram-se 2 g de amostra de solo (fração <2 mm) para um gobelé onde posteriormente foram adicionados 30 mL da solução ácido nítrico 1 mol/dm³.

O gobelé foi colocado numa placa com agitador magnético, sem aquecimento, durante 2 horas a 700 rotações por minuto (rpm).

A mistura resultante do processo de agitação magnética foi filtrada com filtro de pregas e posteriormente com um funil de placa porosa.

O filtrado foi colocado num balão volumétrico de 100 mL e o volume foi perfeito com água millipore.

- **Agitação mecânica**

Numa balança de centígrama, pesaram-se 2 g de amostra de solo (fração <2 mm) para um gobelé onde posteriormente foram adicionados 30 mL da solução de ácido nítrico 1 mol/dm³.

O gobelé foi colocado no agitador mecânico durante 2 horas a 100 rpm.

A mistura resultante do processo de agitação mecânica foi filtrada com filtro de pregas e posteriormente com um funil de placa porosa.

O filtrado foi colocado num balão volumétrico de 100 mL e o volume foi perfeito com água millipore.

- **Agitação magnética com aquecimento**

Numa balança, pesaram-se 2 g de amostra de solo (fração <2 mm) para um gobelé onde posteriormente foram adicionados 60 mL da solução de ácido nítrico 7 mol/dm³.

O gobelé foi colocado numa placa com agitador magnético, com aquecimento, até se conseguir reduzir o volume da mistura para perto de 10 mL, sendo de seguida acrescentados 20 mL de ácido nítrico 7 mol/dm³.

A mistura resultante foi filtrada usando um filtro de pregas e posteriormente com um funil de placa porosa.

O filtrado foi colocado num balão volumétrico de 100 mL e o volume foi perfeito com água millipore.

Ensaaios laboratoriais

Os três processos de extração descritos (agitação magnética, agitação mecânica e aquecimento com agitação magnética) foram testados para avaliar qual seria o mais eficaz na extração do cobre em duas amostras de solos.

Para minimizar o desperdício de reagentes, nas extrações às amostras de solos da segunda recolha foram utilizadas metade das quantidades referidas, mantendo-se a eficácia e eficiência obtidas nas extrações às amostras de solos da primeira recolha.

De referir que nos três processos de extração foram feitos brancos, ou seja, realizaram-se os mesmos processos de extração para as amostras de solos, mas sem essa componente. Os brancos foram feitos para garantir que os extratos não estariam contaminados por impurezas introduzidas pelo processo de extração.

Foi usada água millipore, pois esta é purificada, garantindo-se que está livre de contaminações químicas e biológicas, nomeadamente dos catiões analisados.

Todo o material foi lavado com ácido nítrico a 20% para garantir que não havia contaminações.

Dado que o local é conhecido pela exploração mineira lá efetuada, assim como pela deposição de resíduos duma indústria de siderurgia, já tínhamos uma referência de quais os elementos a analisar nas amostras de solos.

Para as amostras de solos da primeira recolha, considerou-se fazer uma análise aos elementos ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb). As análises ao conteúdo de chumbo não foram realizadas por problemas na lâmpada de cátodo oco disponível. Mais tarde, nas amostras de solos da segunda recolha, optou-se por incluir o manganês (Mn) e o crómio (Cr) nas análises, pois considerou-se ser importante devido a prospeções já efetuadas no local. Dada a importância que se previa que a contaminação com chumbo poderia representar, encontrou-se forma de efetuar a sua análise nestas amostras de solos.

Para a realização das análises às amostras de solos por espectrometria de absorção atómica, foi necessária a preparação de soluções padrão dos elementos a analisar.

3.4.3. Preparação das soluções padrão

As soluções padrão foram preparadas em balões volumétricos de 50 mL. Foi pipetado com uma micropipeta o volume pretendido da solução padrão concentrada para o balão e o volume foi perfeito com água millipore.

- **Soluções padrão para análise às amostras de solos da primeira recolha:**

Para a análise aos solos da primeira recolha, foram preparadas soluções padrão para os elementos ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu) e cádmio (Cd).

Usando a solução padrão de ferro concentrada, foram preparadas soluções padrão deste elemento mais diluídas (2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mg/L) para traçar a reta de calibração.

Também para os elementos zinco, cobre e cádmio, através das soluções padrão concentradas, foram preparadas soluções padrão mais diluídas. Deste modo, para o zinco foram preparadas soluções padrão de 0,2; 0,4; 0,7; 1,0; 1,5; e 2,0 mg/L, para o cobre soluções padrão de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg/L e para o cádmio foram preparadas soluções padrão de 0,1; 0,2 e 0,4 mg/L.

- **Soluções padrão para análise às amostras de solos da segunda recolha:**

Para a análise aos solos da segunda recolha, foram preparadas soluções padrão para os elementos ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), cádmio (Cd), crómio (Cr), manganês (Mn) e chumbo (Pb). Em função dos valores obtidos na análise dos solos da primeira recolha foram preparadas soluções padrão com valores diferentes, por forma a incluir os valores esperados.

Assim, foram preparadas soluções padrão de ferro (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mg/L) para traçar a reta de calibração.

Para o zinco foram preparadas soluções padrão de 0,1; 0,2; 0,4; 0,7; 1,0; 1,5; e 2,0 mg/L, para o cobre soluções padrão de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg/L e para o cádmio foram preparadas soluções padrão de 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 mg/L.

Foram incluídos os elementos crómio, manganês e chumbo para a análise às amostras de solos desta segunda recolha. Deste modo, para o crómio foram preparadas soluções padrão de 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 e 4,0 mg/L, para o manganês soluções padrão de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg/L e para o chumbo foram preparadas soluções padrão de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 mg/L.

3.4.4. Medição da condutividade elétrica e do pH

Para a medição da condutividade elétrica e do pH no solo foi usado o seguinte procedimento (Jones, 2001):

- 1) Num gobelé, adicionar 20 cm³ de terra fina (<2 mm) e 40 cm³ de água destilada.
- 2) Agitar com uma vareta de vidro e deixar a suspensão sedimentar durante 30 minutos.
- 3) Ler o pH e a condutividade elétrica.

A presença de contaminações em amostras pode conduzir a valores elevados de condutividade elétrica, devido à presença dos iões nas amostras. Deste modo, elevados valores de condutividade elétrica medidos nas amostras de solos muito provavelmente estão associados a contaminações. O aparelho utilizado para a medição da condutividade elétrica foi o condutivímetro (fig.39).



Fig. 39 - Condutivímetro Crison

O pH também foi medido para analisar se há relação entre os diferentes valores e a presença de contaminação. Para estas medições foi utilizado o pHmetro (fig.40).



Fig. 40 - pHmetro Crison

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Resultados e Discussão

4.1. Primeira recolha

Para testar se o método de espectroscopia de absorção atómica seria o mais indicado e entender o seu funcionamento, começou-se por fazer a análise apenas a duas amostras de solos, um aparentemente contaminado (amostra 3) e outro aparentemente não contaminado (amostra 5) para ver a viabilidade do método nos casos de estudo. Na tabela 6, são apresentados os resultados referentes à primeira análise aos padrões de cobre nas amostras de solos 3 e 5 com os diferentes métodos de extração (agitação magnética, agitação mecânica e agitação magnética com aquecimento).

Tab. 6 - Valores de absorvância para o elemento cobre nos padrões e solos para ensaio laboratorial.

		Absorvância			
		Valores			Média
Padrões	0,5 mg/L	0,017	0,016	0,016	0,016
	1,0 mg/L	0,031	0,031	0,032	0,031
	2,0 mg/L	0,063	0,063	0,064	0,063
	3,0 mg/L	0,096	0,096	0,095	0,096
	4,0 mg/L	0,129	0,131	0,129	0,130
Amostra 3	Ag. Mag.	0,023	0,042	0,032	0,032
	Ag. Mec.	0,042	0,029	0,036	0,036
	Ag. Mag. + Aq.	0,132	0,120	0,118	0,123
		0,121	0,130	0,105	0,119
Amostra 5	Ag. Mag.	-0,006	0,005	0,001	0,000
		-0,008	-0,009	-0,026	-0,014
	Ag. Mec.	-0,023	-0,014	-0,026	-0,021
		-0,018	-0,026	-0,033	-0,026
	Ag. Mag. + Aq.	0,144	0,125	0,152	0,140
		0,157	0,175	0,150	0,161

Ag. Mag. – agitação magnética.

Ag. Mec. – agitação mecânica.

Ag. Mag. + Aq. – agitação magnética com aquecimento.

Os resultados revelaram que o método de extração mais eficiente foi o que envolve agitação magnética com aquecimento, tendo dado valores de absorvância quatro vezes superiores aos restantes métodos.

As soluções padrão foram preparadas com água millipore. Para testar se se justificava a utilização da água millipore na preparação dos extratos dos solos foi feito um estudo comparativo preparando amostras e brancos com água millipore e com água desionizada. Concluiu-se que não há necessidade de utilizar a água millipore neste caso, pois seria um desperdício, sendo que pelos valores de absorvância nos brancos preparados com a água desionizada, foi possível concluir que esta não introduzia nenhuma contaminação significativa.

Foram feitas leituras de absorvância aos brancos, às soluções padrão dos elementos ferro, zinco, cobre e cádmio e aos extratos das amostras de solos.

Relativamente aos extratos, estes deram valores bastante elevados de absorvância para o elemento ferro, prevendo-se a necessidade de efetuar diluições.

Para o zinco, cobre e cádmio, os valores de absorvância nos extratos davam dentro dos limites dos valores das soluções padrão usadas para construir as correspondentes curvas de calibração.

Depois de realizados todos os ensaios preliminares, passamos para a leitura e análise dos valores de absorvância obtidos para os quatro elementos e para todos os extratos de amostras de solos da primeira recolha (amostras 1 a 8).

Nas tabelas e figuras seguintes, estão expostos os valores obtidos durante a realização do trabalho laboratorial.

➤ **Ferro (Fe)**

Tab. 7 - Resultados obtidos para o elemento ferro nos solos da primeira recolha.

		Fator de diluição	Absorvância			
			Valores			Média
Branco			0,001	0,001	0,002	0,001
Padrões	2,0 mg/L		0,018	0,019	0,018	0,018
	4,0 mg/L		0,033	0,032	0,031	0,032
	6,0 mg/L		0,050	0,050	0,050	0,050
	8,0 mg/L		0,067	0,067	0,067	0,067
	10,0 mg/L		0,083	0,081	0,077	0,080
Amostras	1	1000	0,059	0,060	0,061	0,060
	2	100	0,024	0,023	0,024	0,024
	3	1000	0,044	0,047	0,046	0,046
	4	100	0,036	0,036	0,035	0,036
	5	100	0,045	0,044	0,046	0,045
	6	1000	0,056	0,054	0,055	0,051
	7	1000	0,050	0,051	0,051	0,060
	8	100	0,041	0,041	0,042	0,024

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.41) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de ferro em cada amostra de solo (tab.8).

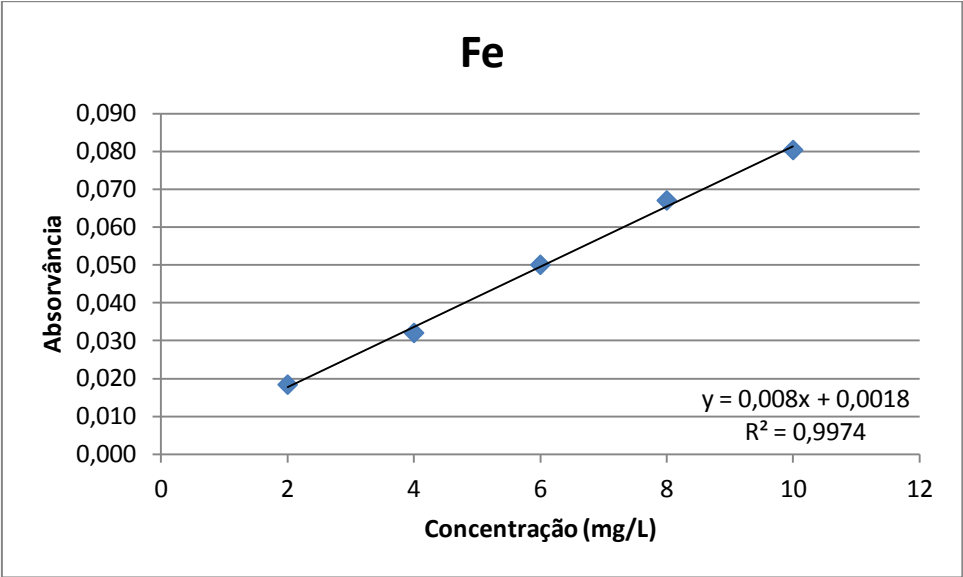


Fig. 41 – Reta de calibração para o ferro.

Tab. 8 - Valores de concentração e de percentagem de ferro nos solos da primeira recolha.

	[Fe] mg Fe/kg solo	% Fe
Amostra 1	3,66E+05	37 %
Amostra 2	1,37E+04	1 %
Amostra 3	2,76E+05	28 %
Amostra 4	2,13E+04	2 %
Amostra 5	2,71E+04	3 %
Amostra 6	3,34E+05	33 %
Amostra 7	3,07E+05	31 %
Amostra 8	2,48E+04	2 %

➤ Zinco (Zn)

Tab. 9 - Resultados obtidos para o elemento zinco nos solos da primeira recolha.

		Absorvância			
		Valores			Média
Branco		0,001	0,001	0,001	0,001
Padrões	0,2 mg/L	0,027	0,027	0,024	0,026
	0,4 mg/L	0,042	0,042	0,040	0,041
	0,7 mg/L	0,068	0,064	0,068	0,067
	1,0 mg/L	0,094	0,093	0,092	0,093
	1,5 mg/L	0,131	0,132	0,132	0,132
	2,0 mg/L	0,173	0,174	0,172	0,173
Amostras	1	0,101	0,100	0,102	0,101
	2	0,027	0,025	0,026	0,026
	3	0,103	0,100	0,101	0,101
	4	0,032	0,031	0,031	0,031
	5	0,041	0,040	0,041	0,041
	6	0,091	0,090	0,092	0,091
	7	0,132	0,132	0,134	0,133
	8	0,035	0,032	0,033	0,033

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.42) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de zinco em cada amostra de solo (tab.10).

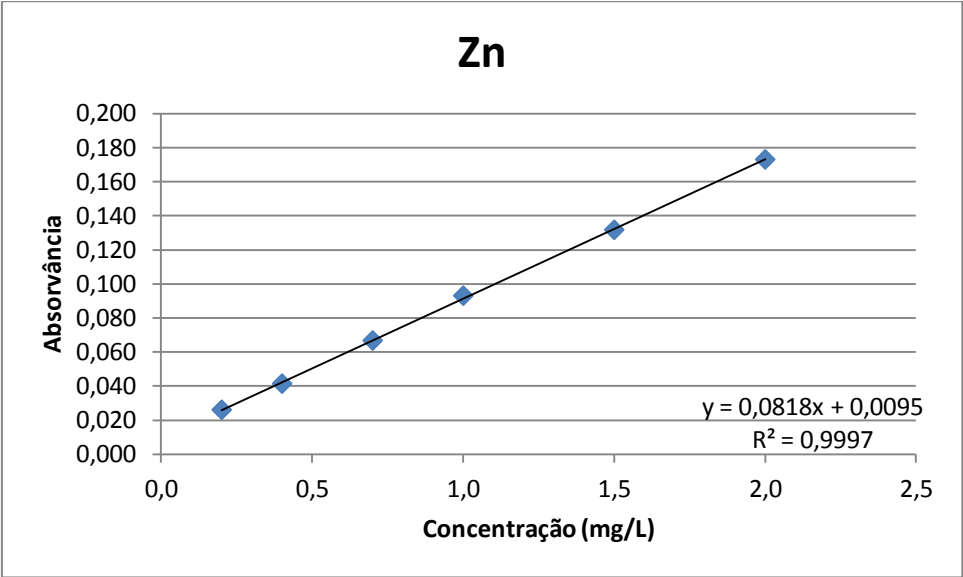


Fig. 42 - Reta de calibração para o zinco.

Tab. 10 - Valores de concentração de zinco nos solos da primeira recolha.

	[Zn] mg Zn/kg solo
Amostra 1	55,90
Amostra 2	10,08
Amostra 3	56,11
Amostra 4	13,34
Amostra 5	19,04
Amostra 6	49,79
Amostra 7	75,25
Amostra 8	14,56

➤ Cobre (Cu)

Tab. 11 - Resultados obtidos para o elemento cobre nos solos da primeira recolha.

		Absorvância			
		Valores			Média
Branco		-0,001	-0,001	-0,001	-0,001
Padrões	0,2 mg/L	0,005	0,004	0,005	0,005
	0,4 mg/L	0,010	0,010	0,010	0,010
	0,6 mg/L	0,016	0,015	0,015	0,015
	0,8 mg/L	0,022	0,021	0,021	0,021
	1,0 mg/L	0,027	0,026	0,026	0,026
Amostras	1	-0,002	-0,003	-0,002	-0,002
	2	0,003	0,002	0,004	0,003
	3	-0,002	-0,003	-0,002	-0,002
	4	0,000	0,000	0,000	0,000
	5	0,001	0,002	0,001	0,001
	6	-0,006	-0,006	-0,006	-0,006
	7	-0,002	-0,002	-0,002	-0,002
	8	-0,002	-0,002	-0,003	-0,002

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.43) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de cobre em cada amostra de solo (tab.12).

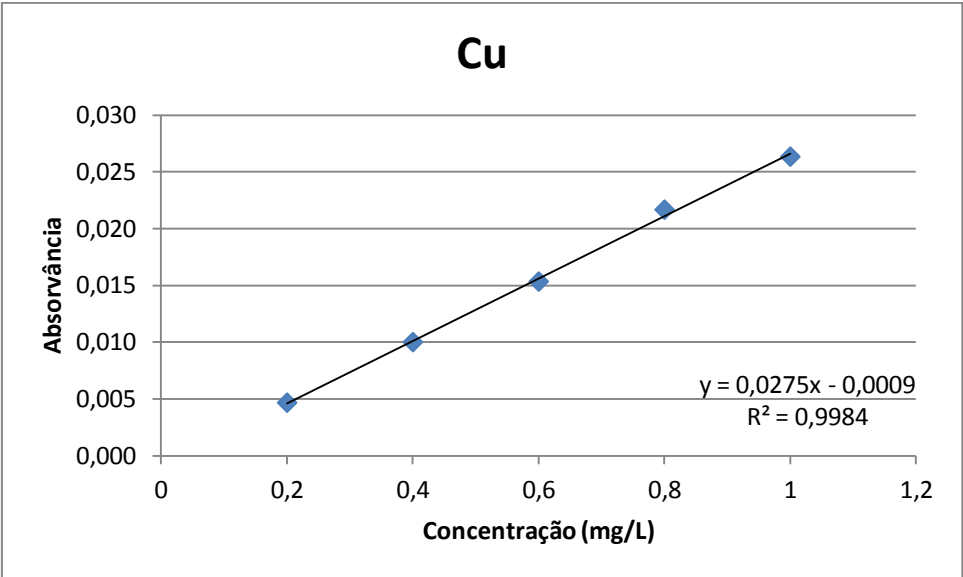


Fig. 43 - Reta de calibração para o cobre.

Tab. 12 - Valores de concentração de cobre nos solos da primeira recolha.

	[Cu] mg Cu/kg solo
Amostra 1	ND
Amostra 2	7,07
Amostra 3	ND
Amostra 4	1,59
Amostra 5	4,02
Amostra 6	ND
Amostra 7	ND
Amostra 8	ND

ND – não detetado.

➤ **Cádmio (Cd)**

Tab. 13 - Resultados obtidos para o elemento cádmio nos solos da primeira recolha.

		Absorvância			
		Valores			Média
Padrões	0,1 mg/L	0,014	0,011	0,014	0,013
	0,2 mg/L	0,022	0,024	0,020	0,022
	0,4 mg/L	0,047	0,045	0,048	0,047
Amostras	1	0,012	0,009	0,014	0,012
	2	0,001	0,003	-0,002	0,001
	3	0,009	0,013	0,010	0,011
	4	0,001	0,003	0,005	0,003
	5	0,001	0,001	0,005	0,002
	6	0,010	0,010	0,010	0,010
	7	0,013	0,008	0,008	0,010
	8	0,001	-0,001	-0,001	0,000

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.44) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de cádmio em cada amostra de solo (tab.14).

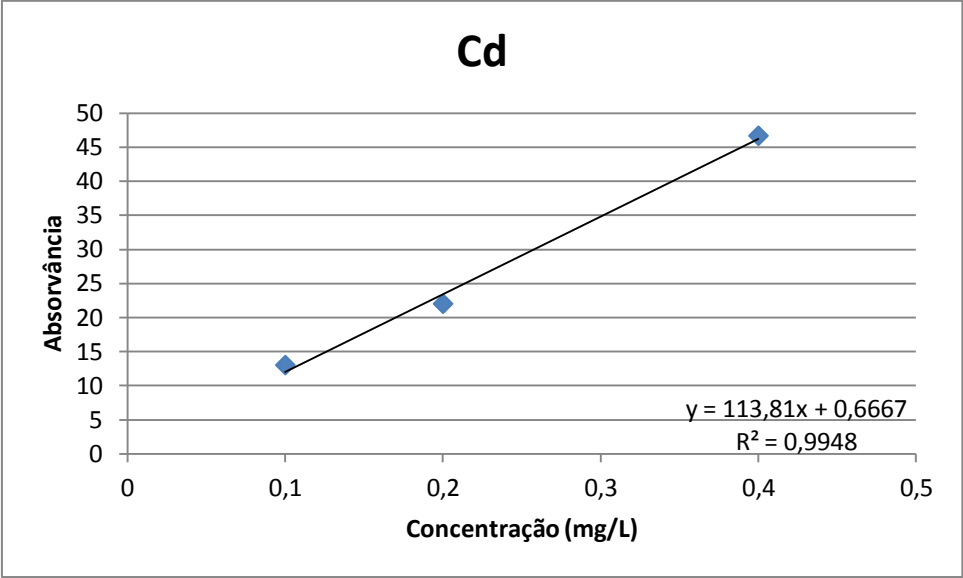


Fig. 44 - Reta de calibração para o cádmio.

Tab. 14 - Valores de concentração de cádmio nos solos da primeira recolha.

	[Cd] mg Cd/kg solo
Amostra 1	4,83
Amostra 2	ND
Amostra 3	4,39
Amostra 4	1,03
Amostra 5	0,73
Amostra 6	4,10
Amostra 7	3,95
Amostra 8	ND

ND – não detetado.

4.1.1. Condutividade elétrica e pH das amostras de solos

Procedeu-se à medição da condutividade elétrica e do pH nas amostras de solos (fig.45 e 46). Em seguida, são apresentadas imagens referentes à preparação das amostras de solos da primeira recolha para a medição da condutividade elétrica e do pH.

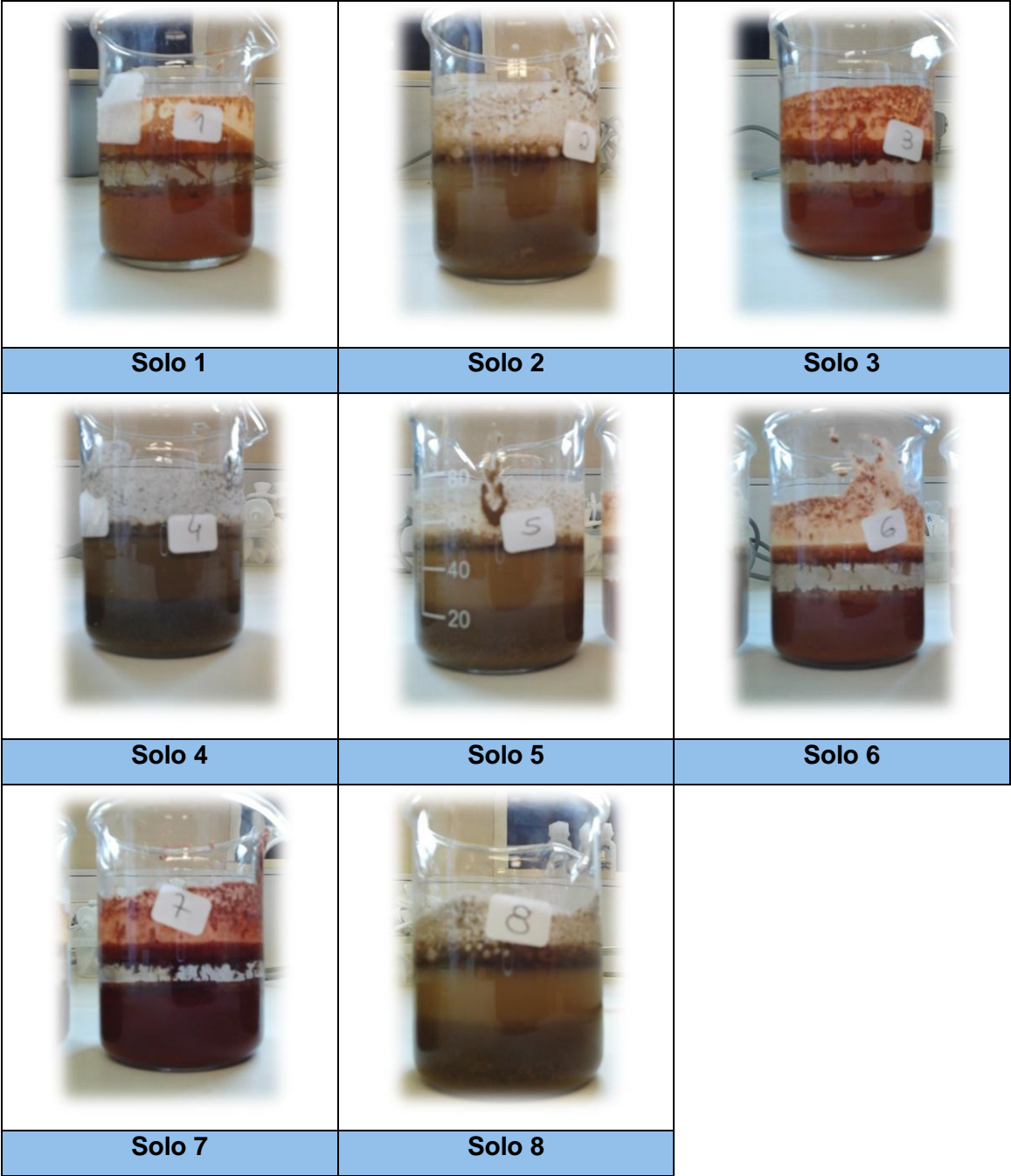


Fig. 45 - Gobelés com amostras de solos da primeira recolha para medição da condutividade elétrica e do pH.

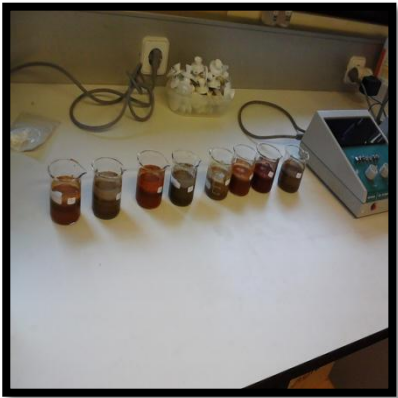


Fig. 46 - Gobelés com amostras de solos para a medição da condutividade elétrica e pH.

Para a medição da condutividade elétrica, foi necessário calibrar o condutivímetro. Para tal, foi preparada uma solução de cloreto de potássio 0,01 mol/dm³ e outra de concentração 0,001 mol/dm³ para confirmar o valor da constante (k).

Os resultados obtidos, ainda sem a calibração são apresentados na tabela 15.

Tab. 15 - Valores de condutividade elétrica (μS/cm) para os solos da primeira recolha e para a solução de KCl 0,01 mol/dm3.

	1ª Leitura	2ª Leitura	Média
Amostra 1	445	459	452
Amostra 2	40,2	43,6	41,9
Amostra 3	82,5	89,2	85,9
Amostra 4	59,5	65,5	62,5
Amostra 5	52,5	60,5	56,5
Amostra 6	306	324	315
Amostra 7	68,1	75,7	71,9
Amostra 8	34,4	38,7	36,6
KCl (0,01 mol/dm ³)	1072	1063	1068

Como padrão de calibração usa-se geralmente uma solução de KCl **0,01 mol/dm³** que a 18°C apresenta uma condutividade teórica de 1220 μS/cm (tab.16), o que na prática não foi verificado. Deste modo, houve a necessidade de se proceder à calibração da célula do aparelho.

Tab. 16 - Valores de condutividade elétrica para o KCl 0,01mol/dm³ às temperaturas de 18°C e 25°C (adaptado de Ribeiro, 2012).

Condutividade KCl	
Θ /°C	0,01mol/dm ³
18	0,122 S/m
25	0,141 S/m

Foram medidos os valores de condutividade elétrica para as soluções de KCl 0,01mol/dm³ e 0,001mol/dm³ (tab.17).

Tab. 17 - Valores teóricos e experimentais de condutividade elétrica para KCl 0,01mol/dm³ e 0,001mol/dm³.

	Condutividade KCl medido (0,01mol/dm ³)	Condutividade KCl medido (0,001mol/dm ³)
1ª Leitura	1009	111,5
2ª Leitura	1032	108,2
Valor médio medido	1020,5	109,9
Valor teórico	1220	127

A constante da célula (k):

$$k = \frac{\text{Condutividade teórica}}{\text{Valor experimental}}$$

Foi calculada através da regressão dos valores teóricos em função dos experimentais para as duas soluções de KCl, obtendo-se o valor de 1,20. Estamos agora em condições de fazer a correção dos valores de condutividade elétrica obtidos pelo condutímetro. Para tal, basta multiplicarmos os valores obtidos pela leitura direta do condutímetro por 1,20:

$$\text{Condutividade real} = \text{Condutividade medida} \times 1,20$$

Os novos valores de condutividade elétrica corrigidos são apresentados na tabela 18.

Tab. 18 - Valores corrigidos de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) para os solos da primeira recolha.

	1ª Leitura	2ª Leitura	Média
Amostra 1	506	527	517
Amostra 2	45,8	50,0	47,9
Amostra 3	93,9	102,4	98,2
Amostra 4	67,7	75,2	71,5
Amostra 5	59,7	69,4	64,6
Amostra 6	348	372	360
Amostra 7	77,5	86,9	82,2
Amostra 8	39,1	44,4	41,8

Os valores de pH obtidos para as amostras de solos referentes à primeira recolha, estão expostos na tabela 19.

Tab. 19 - Valores de pH para os solos da primeira recolha e para a solução de KCl 0,01mol/dm³.

	1ª Leitura	2ª Leitura	Média
Amostra 1	6,40	6,67	6,54
Amostra 2	4,33	4,55	4,44
Amostra 3	6,54	6,48	6,51
Amostra 4	4,76	4,69	4,73
Amostra 5	4,18	4,15	4,17
Amostra 6	6,57	6,65	6,61
Amostra 7	5,71	5,93	5,82
Amostra 8	4,30	4,44	4,37
KCl (0,01mol/dm³)	6,02		

Na tabela 20 são já apresentados os valores finais de condutividade elétrica e de pH em toas as amostras de solos da primeira recolha.

Tab. 20 - Valores de condutividade elétrica (μS/cm) e pH para os solos da primeira recolha.

	Cond. (μS/cm)	pH
Amostra 1	517	6,54
Amostra 2	47,9	4,44
Amostra 3	98,2	6,51
Amostra 4	71,5	4,73
Amostra 5	64,6	4,17
Amostra 6	360	6,61
Amostra 7	82,2	5,82
Amostra 8	41,8	4,37

Cond. – Condutividade elétrica.

A tabela 21 apresenta a compilação de todos os valores obtidos para as amostras de solos referentes à primeira recolha, quer a nível de concentrações de metais, quer de condutividade elétrica e pH.

Tab. 21 - Valores de concentração para os elementos analisados, condutividade elétrica (μS/cm) e pH para os solos da primeira recolha.

	[Fe] (mg kg ⁻¹)	[Zn] (mg kg ⁻¹)	[Cu] (mg kg ⁻¹)	[Cd] (mg kg ⁻¹)	Cond. (μS/cm)	pH
Ref (mg kg ⁻¹)		1,5-2000	<1-390	<0,01-8		
Amostra 1	3,66E+05	55,90	ND	4,83	517	6,54
Amostra 2	1,37E+04	10,08	7,07	ND	47,9	4,44
Amostra 3	2,76E+05	56,11	ND	4,39	98,2	6,51
Amostra 4	2,13E+04	13,34	1,59	1,03	71,5	4,73
Amostra 5	2,71E+04	19,04	4,02	0,73	64,6	4,17
Amostra 6	3,34E+05	49,79	ND	4,10	360	6,61
Amostra 7	3,07E+05	75,25	ND	3,95	82,2	5,82
Amostra 8	2,48E+04	14,56	ND	ND	41,8	4,37

Ref (mg kg-1) – valores de referência (adaptado de Radojević e Bashkin, 1999).

ND – não detetado. Cond. – Condutividade elétrica.

Os valores de concentração dos metais analisados nas amostras de solos encontram-se dentro dos valores de referência. O ferro é considerado um contaminante quando a sua concentração nas amostras de solos é superior à concentração de fundo, daí não aparecerem os valores de referência para este elemento. As amostras de solos 2, 4, 5 e 8 correspondem a solos aparentemente não contaminados pois estão fora da zona de influência das águas de drenagem da mina, tal justifica as baixas concentrações dos elementos analisados nestas amostras. Os solos que estão, ou já estiveram, sob a influência dos efluentes de mina apresentam maiores concentrações de metais e correspondem aos solos 1, 3, 6 e 7 que muito provavelmente estão contaminados.

Foram elaborados gráficos de correlação para os diferentes catiões, de modo a observar a existência de relação entre a concentração dos metais e a condutividade elétrica e pH respetivamente.

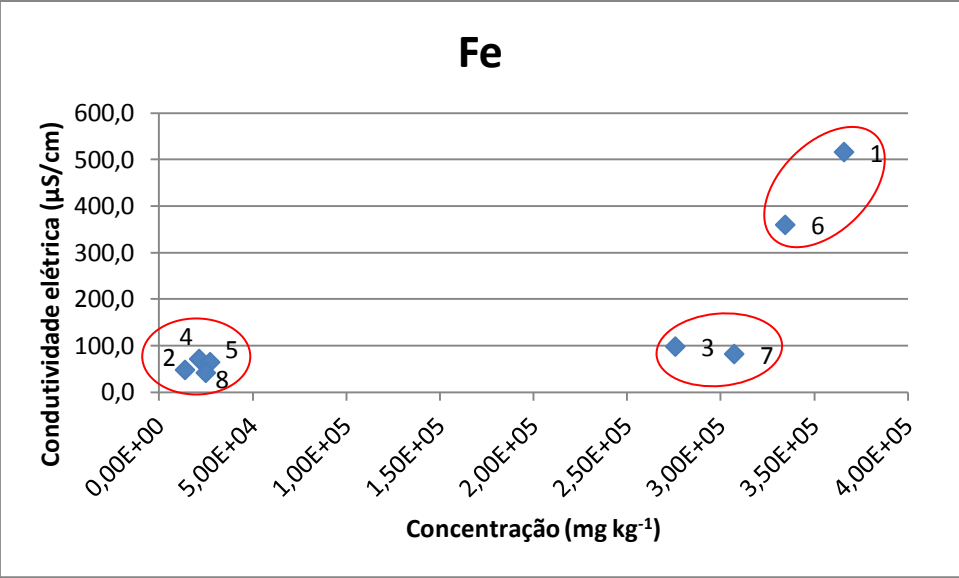


Fig. 47 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o ferro.

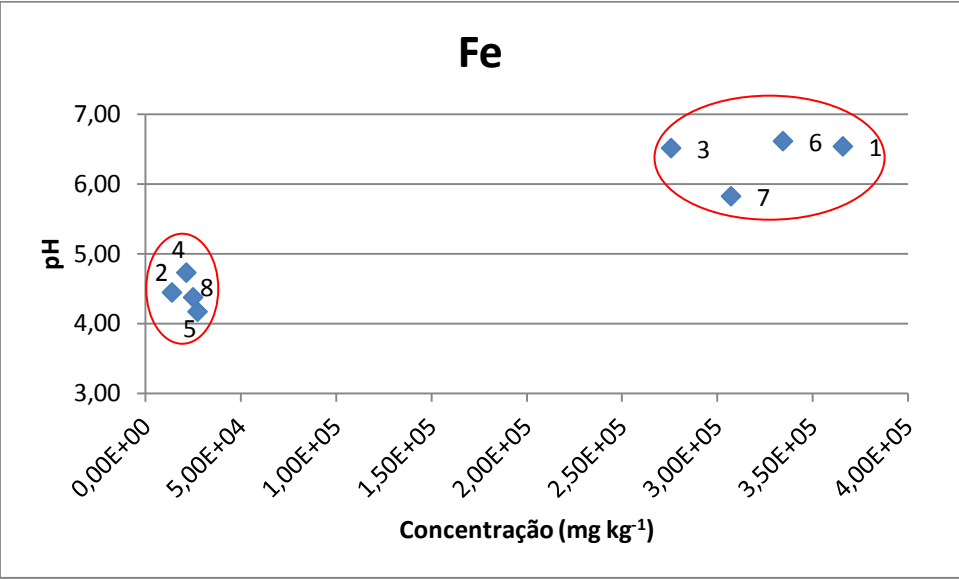


Fig. 48 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o ferro.

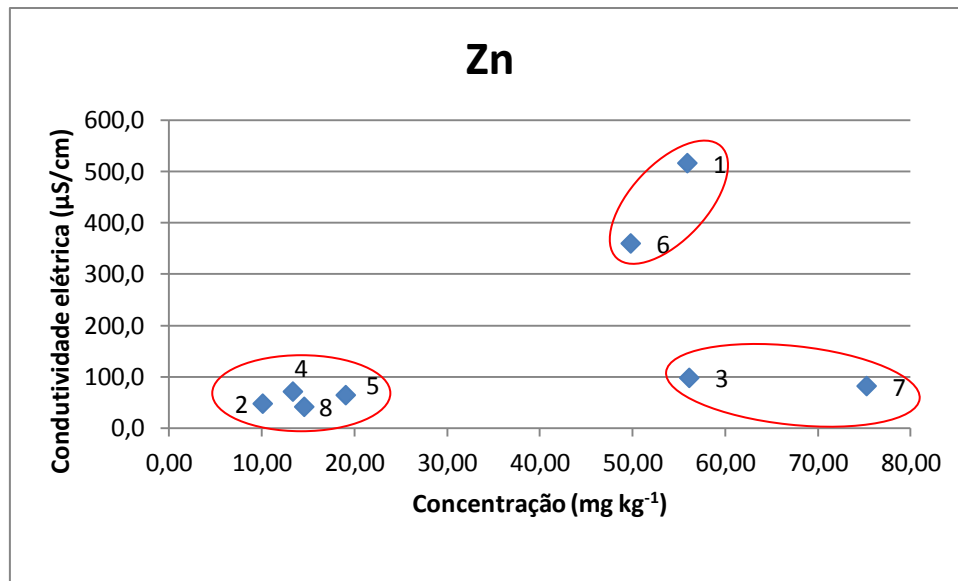


Fig. 49 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o zinco.

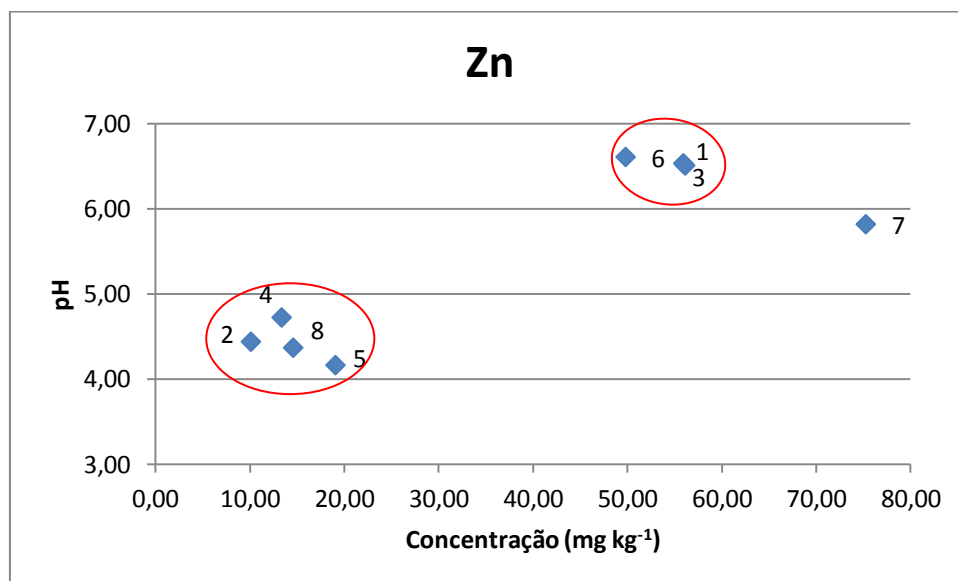


Fig. 50 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o zinco.

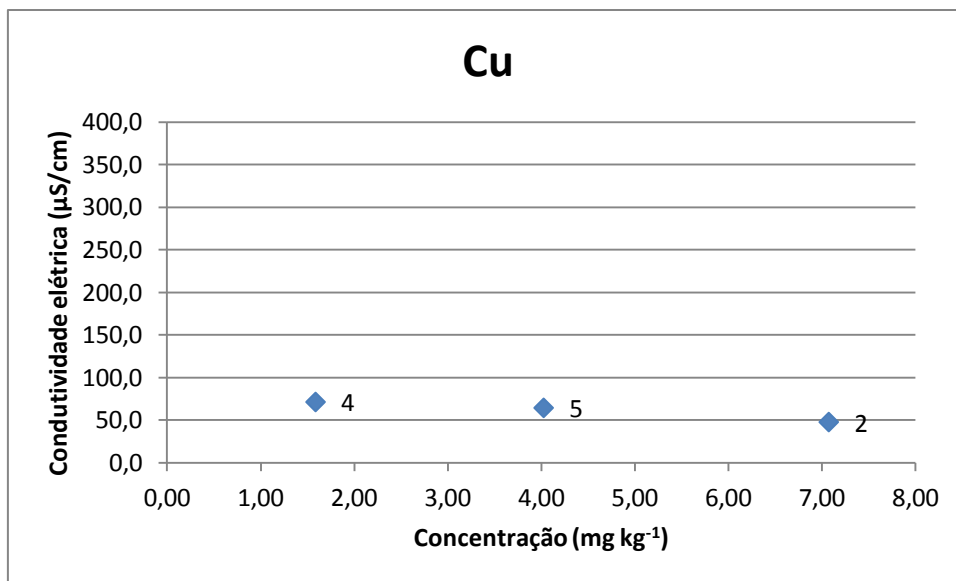


Fig. 51 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cobre.

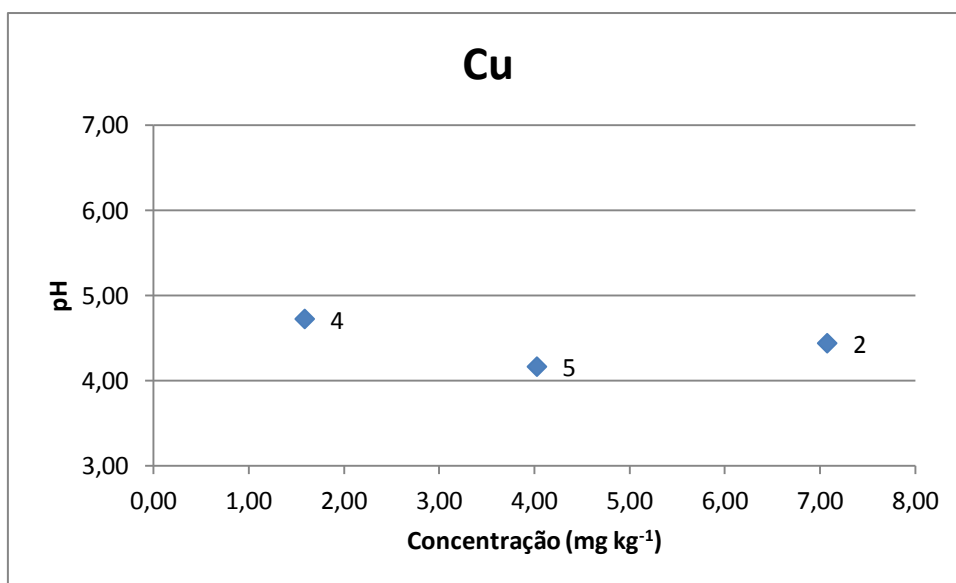


Fig. 52 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cobre.

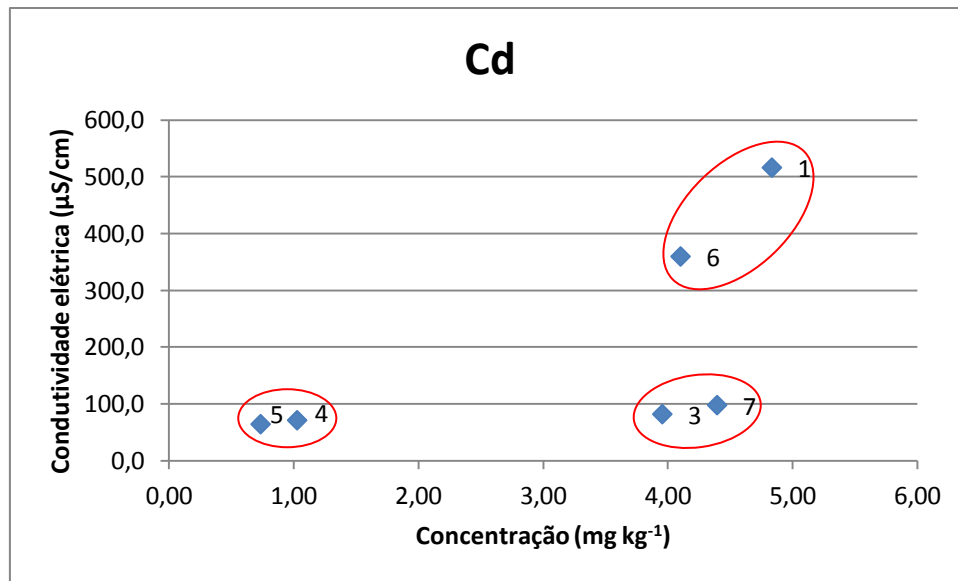


Fig. 53 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cádmio.

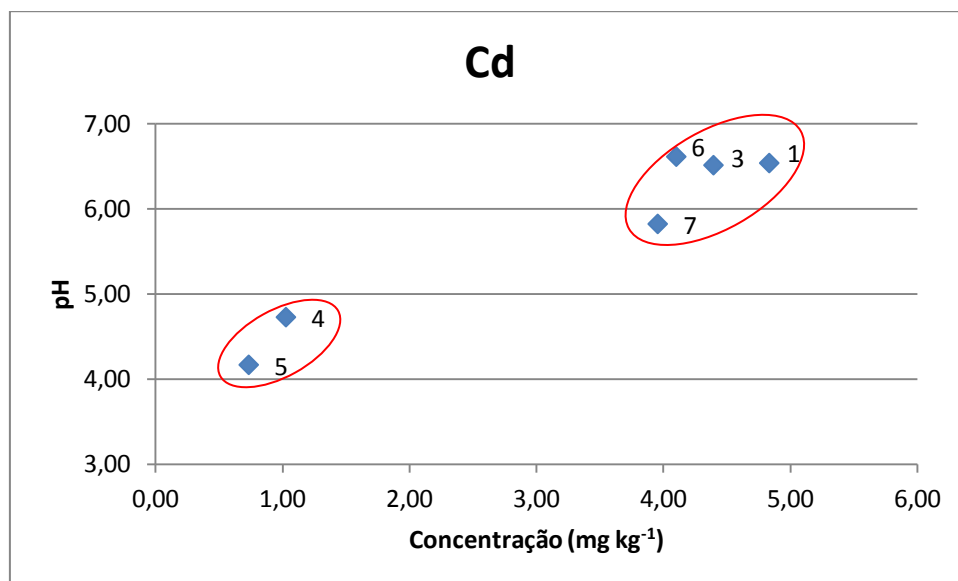


Fig. 54 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cádmio.

Discussão geral às amostras de solos da primeira recolha.

Solos onde não há influência direta dos efluentes da mina (2, 4, 5 e 8) apresentam baixas concentrações de ferro, zinco e cádmio e valores de condutividade elétrica e de pH reduzidos. Os solos 3 e 7 registam baixa condutividade apesar das elevadas concentrações nos metais analisados, tal demonstra não haver relação direta entre a concentração dos metais e a condutividade elétrica. Acredita-se que nas saídas das galerias drene uma junção de água subterrânea com água termal muito mineralizada, justificando os elevados valores de condutividade elétrica observados nos solos sob influência direta destas águas (solos 1 e 6).

Os baixos valores de pH observados justificam-se por serem solos naturalmente ácidos. Normalmente, águas de drenagem mineira apresentam características ácidas, tal não é verificado nas amostras de solos sob a influência das águas de drenagem nesta mina. Valores de pH próximos da neutralidade registados nos solos 1, 3 e 6, devem-se à mistura de água subterrânea com água termal. O ponto 7 apresenta um valor de pH mais baixo, pois é um solo que já esteve sob a influência das águas de drenagem da galeria 3, que se acredita que drenava efluentes ácidos.

No caso do cobre, não é notável a formação de grupos distintos (fig.51 e 52), pois este metal apenas foi detetado em três amostras de solos (2, 4 e 5). Todos estes solos correspondem a solos possivelmente não contaminados, pois estão fora da zona de influência das águas de drenagem da mina. Apresentam baixos valores de condutividade elétrica assim como de pH, pois são solos com características naturalmente ácidas. Muito provavelmente, o cobre não é um bom indicador de poluição neste caso.

O cádmio não foi detetado nas amostras de solos 2 e 8, recolhidas fora da zona de influência das águas de drenagem da mina e correspondem a solos naturais de zonas ardidas, com muita erosão e sem a existência de horizonte A. Solos onde não há influência direta dos efluentes da mina (4 e 5) apresentam baixas concentrações de cádmio e valores de condutividade elétrica e de pH reduzidos (fig. 53 e 54).

As maiores concentrações dos metais analisados registam-se nas amostras de solos que estão, ou já estiveram, sob a influência das águas de drenagem da mina, deste modo, os solos 1, 3, 6 e 7 muito provavelmente estão contaminadas com ferro.

Na figura 55, é ilustrada a localização das amostras de solos contaminados (vermelho) e dos não contaminados (azul) da primeira amostragem.

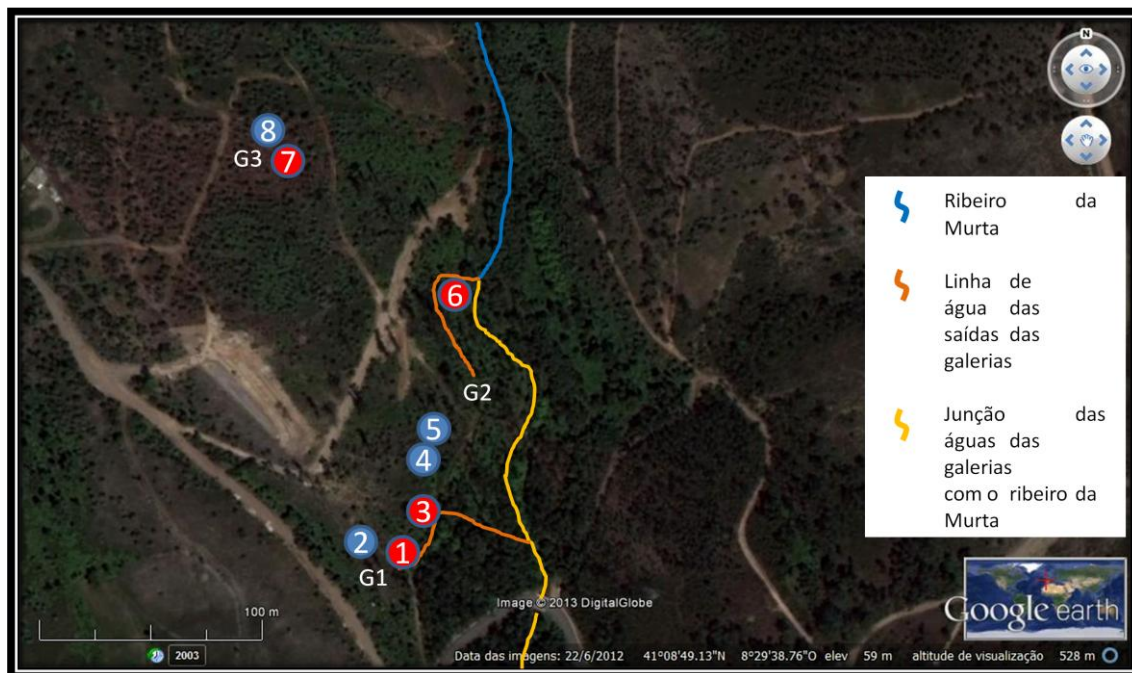


Fig. 55 – Localização das amostras de solos contaminadas da primeira amostragem.

4.2. Segunda recolha

Nesta recolha, foram realizadas análises aos elementos ferro, zinco, cobre, cádmio, crómio, manganês e chumbo.

Nas tabelas e figuras seguintes, estão expostos os valores obtidos durante a realização do trabalho laboratorial para as amostras de solos da segunda recolha.

➤ Ferro (Fe)

Tab. 22 - Resultados obtidos para o elemento ferro nos solos da segunda recolha.

		Fator de diluição	Absorvância			
			Valores			Média
Branco			-0,003	0,000	0,000	-0,001
Padrões	0,5 mg/L		0,005	0,009	0,009	0,008
	1,0 mg/L		0,020	0,020	0,019	0,020
	2,0 mg/L		0,043	0,045	0,049	0,046
	4,0 mg/L		0,078	0,087	0,082	0,082
	6,0 mg/L		0,123	0,123	0,123	0,123
	8,0 mg/L		0,129	0,133	0,133	0,132
	10,0 mg/L		0,187	0,194	0,190	0,190
Amostras	C1	100	0,141	0,144	0,139	0,141
	C2	100	0,124	0,115	0,113	0,117
	C3	100	0,113	0,119	0,115	0,116
	C4	100	0,153	0,155	0,148	0,152
	C5sup.	500	0,139	0,133	0,132	0,135
	C5inf.	200	0,138	0,146	0,126	0,137
	C6	200	0,109	0,113	0,098	0,107
	T1	100	0,129	0,128	0,128	0,128
	T2	100	0,111	0,114	0,113	0,113
	T3	200	0,147	0,131	0,133	0,137
	M1	100	0,054	0,061	0,058	0,058
	2	100	0,057	0,057	0,058	0,057
	6	1000	0,097	0,098	0,096	0,097

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.56) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de ferro em cada amostra de solo (tab.23).

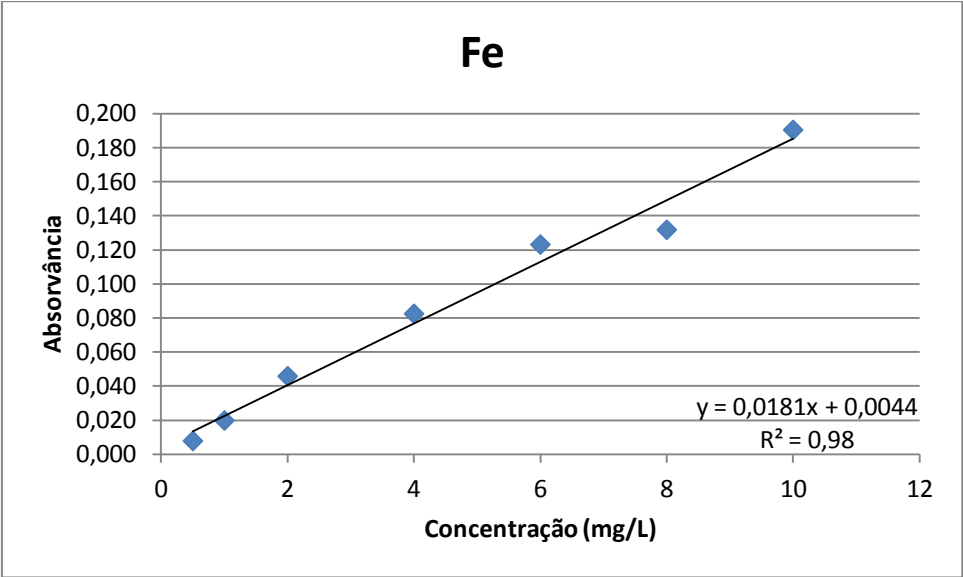


Fig. 56 - Reta de calibração para o ferro.

Tab. 23 - Valores de concentração e de percentagem de ferro nos solos da segunda recolha.

	[Fe] mg Fe/kg solo	% Fe	Valores primeira recolha	% Fe
Amostra C1	3,92E+04	4 %		
Amostra C2	3,25E+04	3 %		
Amostra C3	3,21E+04	3 %		
Amostra C4	4,21E+04	4 %		
Amostra C5sup.	1,87E+05	19 %		
Amostra C5inf.	7,57E+04	8 %		
Amostra C6	5,91E+04	6 %		
Amostra T1	3,56E+04	4 %		
Amostra T2	3,12E+04	3 %		
Amostra T3	7,59E+04	8 %		
Amostra M1	1,60E+04	2 %		
Amostra 2	1,59E+04	2 %	1,37E+04	1 %
Amostra 6	2,69E+05	27 %	3,34E+05	33 %

➤ Zinco (Zn)

Tab. 24 - Resultados obtidos para o elemento zinco nos solos da segunda recolha.

		Absorvância				
		Valores			Média	
Branco		0,001	0,001	0,002	0,017	
Padrões	0,1 mg/L	0,015	0,017	0,020	0,030	
	0,2 mg/L	0,030	0,032	0,029	0,053	
	0,4 mg/L	0,051	0,052	0,056	0,086	
	0,7 mg/L	0,085	0,085	0,088	0,119	
	1,0 mg/L	0,120	0,120	0,118	0,164	
	1,5 mg/L	0,166	0,166	0,159	0,017	
	2,0 mg/L	0,178	0,201	0,204	0,194	0,201
		0,205	0,207	0,209	0,207	
Amostras	C1	0,244	0,252	0,253	0,250	
	C2	0,087	0,097	0,087	0,090	
	C3	0,086	0,092	0,097	0,092	
	C4	0,113	0,115	0,115	0,114	
	C5sup.	0,168	0,169	0,180	0,172	
	C5inf.	0,109	0,103	0,109	0,107	
	C6	0,100	0,101	0,100	0,100	
	T1	0,203	0,197	0,201	0,200	
	T2	0,071	0,069	0,074	0,071	
	T3	0,211	0,210	0,209	0,210	
	M1	0,039	0,040	0,042	0,040	
	2	0,043	0,042	0,042	0,042	
	6	0,070	0,074	0,076	0,073	

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.57) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de zinco em cada amostra de solo (tab.25).

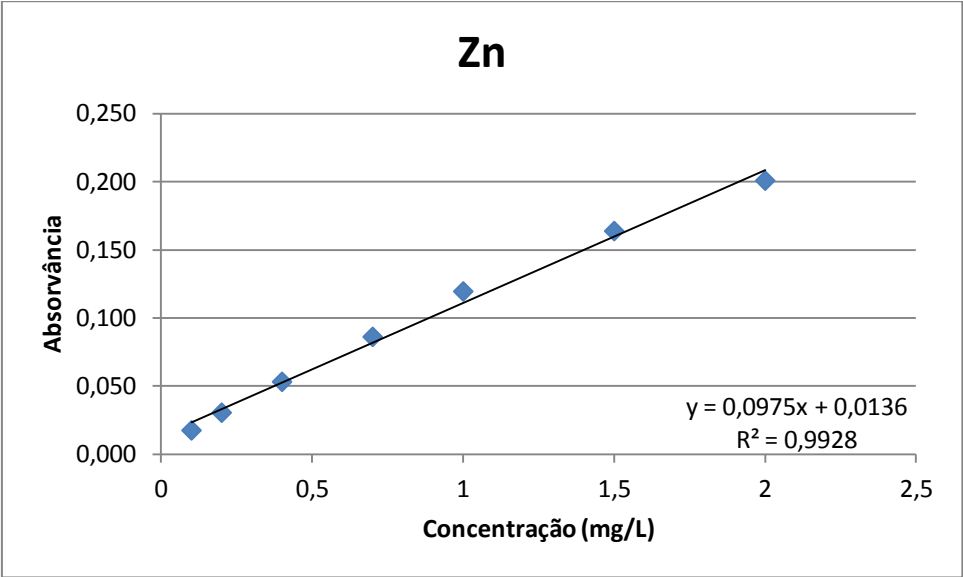


Fig. 57 - Reta de calibração para o zinco.

Tab. 25 - Valores de concentração de zinco nos solos da segunda recolha.

	[Zn] mg Zn/kg solo	Valores primeira recolha
Amostra C1	124,30	
Amostra C2	42,62	
Amostra C3	43,30	
Amostra C4	54,92	
Amostra C5sup.	84,66	
Amostra C5inf.	51,16	
Amostra C6	47,75	
Amostra T1	99,01	
Amostra T2	32,88	
Amostra T3	103,97	
Amostra M1	16,99	
Amostra 2	18,01	10,08
Amostra 6	33,90	49,79

➤ Cobre (Cu)

Tab. 26 - Resultados obtidos para o elemento cobre nos solos da segunda recolha.

		Fator de diluição	Absorvância			
			Valores			Média
Branco			0,002	0,002	0,000	0,001
Padrões	0,2 mg/L		0,009	0,008	0,008	0,008
	0,4 mg/L		0,015	0,015	0,014	0,015
	0,6 mg/L		0,023	0,023	0,022	0,023
	0,8 mg/L		0,026	0,029	0,026	0,027
	1,0 mg/L		0,033	0,037	0,035	0,035
Amostras	C1		0,027	0,024	0,028	0,026
	C2		0,024	0,022	0,028	0,025
	C3		0,024	0,025	0,024	0,024
	C4	10	0,014	0,014	0,011	0,013
	C5sup.		0,028	0,029	0,033	0,030
	C5inf.	4	0,009	0,009	0,009	0,009
	C6	5	0,011	0,011	0,011	0,011
	T1		0,028	0,024	0,027	0,026
	T2		0,014	0,014	0,013	0,014
	T3		0,031	0,029	0,029	0,030
	M1		0,01	0,012	0,012	0,011
	2		0,021	0,017	0,019	0,019
	6		0,005	0,004	0,004	0,004

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.58) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de cobre em cada amostra de solo (tab.27).

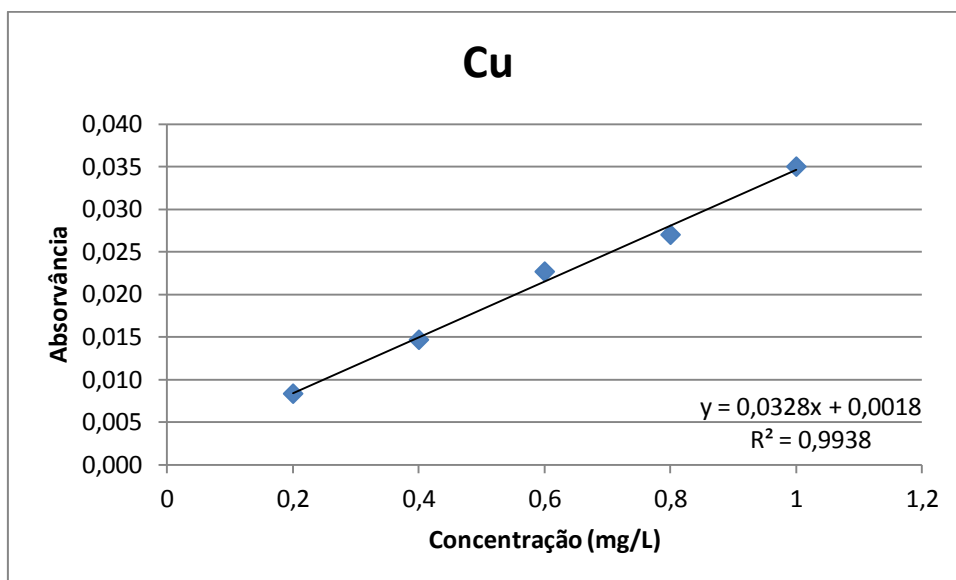


Fig. 58 - Reta de calibração para o cobre.

Tab. 27 - Valores de concentração de cobre nos solos da segunda recolha.

	[Cu] mg Cu/kg solo	Valores primeira recolha
Amostra C1	37,31	
Amostra C2	34,77	
Amostra C3	34,26	
Amostra C4	170,05	
Amostra C5sup.	42,89	
Amostra C5inf.	43,65	
Amostra C6	69,80	
Amostra T1	37,31	
Amostra T2	18,02	
Amostra T3	42,39	
Amostra M1	14,47	
Amostra 2	26,14	7,07
Amostra 6	3,81	ND

ND – não detetado.

➤ **Cádmio (Cd)**

Tab. 28 - Resultados obtidos para o elemento cádmio nos solos da segunda recolha.

		Absorvância			
		Valores			Média
Branco		-0,002	-0,008	-0,002	-0,004
Padrões	0,2 mg/L	0,023	0,023	0,035	0,027
	0,4 mg/L	0,045	0,042	0,044	0,044
	0,6 mg/L	0,065	0,076	0,065	0,069
	0,8 mg/L	0,095	0,099	0,103	0,099
Amostras	C1	0,008	0,006	-0,002	0,004
	C2	-0,003	-0,008	0,006	-0,002
	C3	0,003	0,005	0,006	0,005
	C4	-0,002	0,001	0,003	0,001
	C5sup.	0,008	0,009	0,003	0,007
	C5inf.	-0,001	0,016	-0,002	0,004
	C6	0,002	0,000	0,009	0,004
	T1	0,007	0,006	0,006	0,006
	T2	0,001	0,001	0,007	0,003
	T3	0,010	0,007	0,007	0,008
	M1	0,004	0,011	0,000	0,005
	2	0,000	0,003	0,001	0,001
	6	-0,004	0,005	0,005	0,002

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.59) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de cádmio em cada amostra de solo (tab.29).

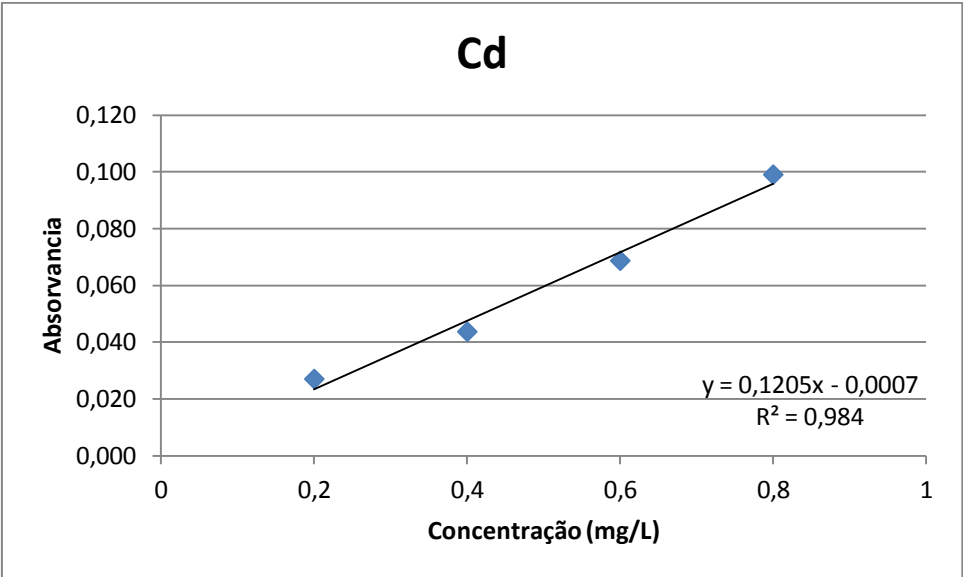


Fig. 59 - Reta de calibração para o cádmio.

Tab. 29 - Valores de concentração de cádmio nos solos da segunda recolha.

	[Cd] mg Cd/kg solo	Valores primeira recolha
Amostra C1	1,94	
Amostra C2	ND	
Amostra C3	2,21	
Amostra C4	0,55	
Amostra C5sup.	3,04	
Amostra C5inf.	2,07	
Amostra C6	1,80	
Amostra T1	2,90	
Amostra T2	1,52	
Amostra T3	3,60	
Amostra M1	2,35	
Amostra 2	0,83	ND
Amostra 6	1,11	4,10

ND – não detetado.

➤ **Manganês (Mn)**

Tab. 30 - Resultados obtidos para o elemento manganês nos solos M1 e 2 da segunda recolha.

		Valores de absorvância
Padrões	0,5 mg/L	0,074
	1,0 mg/L	0,137
	1,5 mg/L	0,200
	2,0 mg/L	0,259
	3,0 mg/L	0,376
	4,0 mg/L	0,487
	5,0 mg/L	0,574
	Amostra M1	0,029
	Amostra 2	0,146

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.60) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de manganês nas amostras de solos M1 e 2 (tab.31).

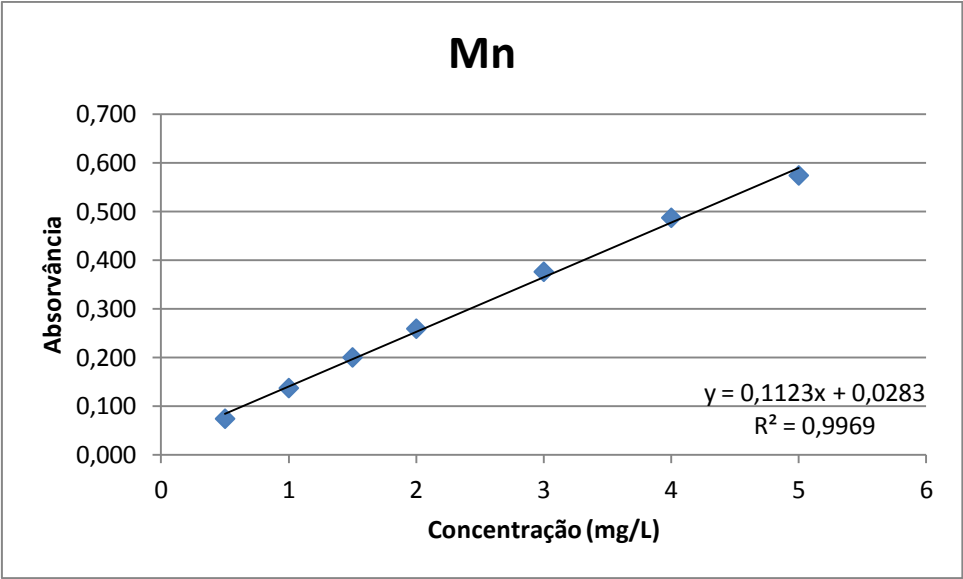


Fig. 60 - Reta de calibração para o manganês.

Tab. 31 - Valores de concentração de manganês nos solos M1 e 2 da segunda recolha.

	[Mn] mg Mn/kg solo
Amostra M1	0,33
Amostra 2	52,42

Para as restantes amostras de solos da segunda recolha, foram utilizados novos padrões com novos valores de absorvância (tab.32).

Tab. 32 - Resultados obtidos para o elemento manganês para os restantes solos da segunda recolha.

		Fator de diluição	Valores de absorvância
Padrões	0,25 mg/L		0,038
	0,5 mg/L		0,083
	1,0 mg/L		0,145
	1,5 mg/L		0,200
	2,0 mg/L		0,263
	3,0 mg/L		0,375
	4,0 mg/L		0,474
	5,0 mg/L		0,580
Amostras	C1	20	0,061
	C2	20	0,063
	C3	20	0,053
	C4	20	0,085
	C5sup.	20	0,349
	C5inf.	20	0,241
	C6	20	0,101
	T1	20	0,041
	T2	20	0,073
	T3	20	0,066
	6	20	0,351

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.61) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de manganês nas restantes amostras de solos (tab.33).

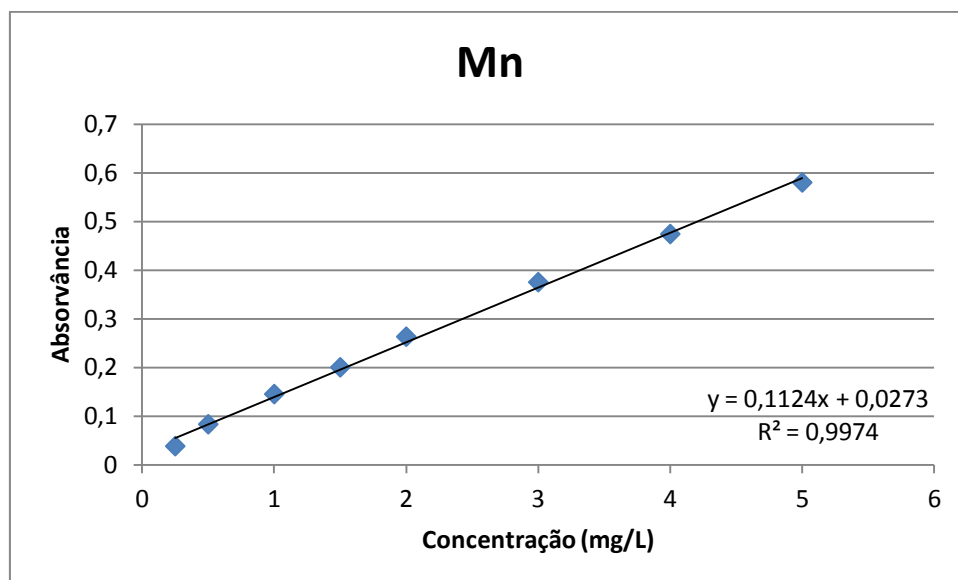


Fig. 61 - Reta de calibração para o manganês.

Tab. 33 - Valores de concentração de manganês nos restantes solos da segunda recolha.

	[Mn] mg Mn/kg solo
Amostra C1	299,48
Amostra C2	317,27
Amostra C3	228,32
Amostra C4	512,95
Amostra C5sup.	2861,15
Amostra C5inf.	1900,53
Amostra C6	655,27
Amostra T1	121,59
Amostra T2	406,22
Amostra T3	343,96
Amostra 6	2878,94

➤ **Crómio (Cr)**

Tab. 34 - Resultados obtidos para o elemento crómio nos solos da segunda recolha.

		Valores de absorvância
Padrões	0,1 mg/L	0,022
	0,25 mg/L	0,041
	0,5 mg/L	0,089
	1,0 mg/L	0,166
	1,5 mg/L	0,231
	2,0 mg/L	0,293
	3,0 mg/L	0,429
	4,0 mg/L	0,571
Amostras	C1	0,023
	C2	0,031
	C3	0,028
	C4	0,035
	C5sup.	0,019
	C5inf.	0,025
	C6	0,023
	T1	0,011
	T2	0,032
	T3	0,012
	M1	0,020
	2	0,026
	6	-0,001

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.62) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de crómio em cada amostra de solo (tab.35).

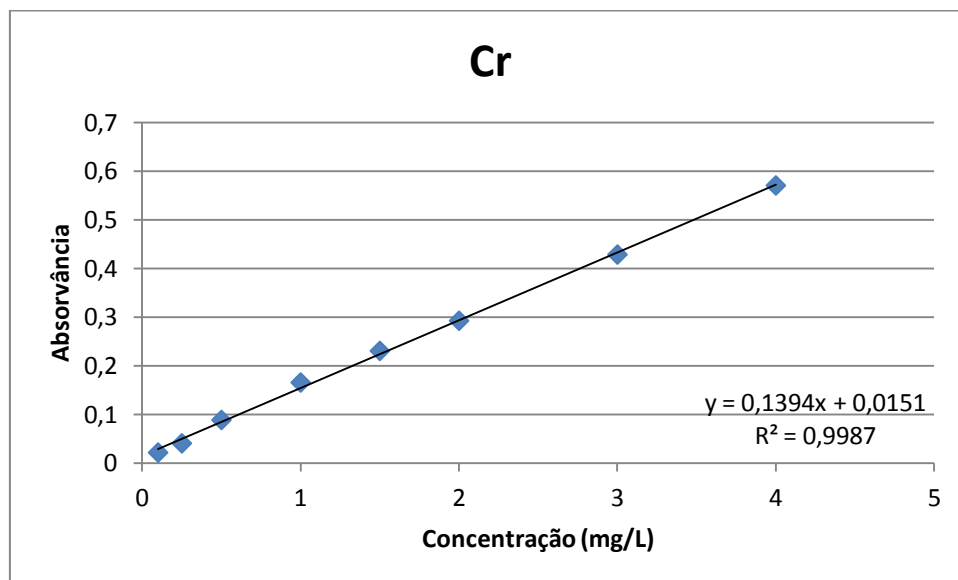


Fig. 62- Reta de calibração para o crómio.

Tab. 35 - Valores de concentração de crómio nos solos da segunda recolha.

	[Cr] mg Cr/kg solo
Amostra C1	2,85
Amostra C2	5,72
Amostra C3	4,64
Amostra C4	7,15
Amostra C5sup.	1,41
Amostra C5inf.	3,57
Amostra C6	2,85
Amostra T1	ND
Amostra T2	6,08
Amostra T3	ND
Amostra M1	1,77
Amostra 2	3,93
Amostra 6	ND

ND – não detetado

➤ **Chumbo (Pb)**

Tab. 36 - Resultados obtidos para o elemento chumbo nos solos da segunda recolha.

		Valores de absorvância
Padrões	0,25 mg/L	0,009
	0,5 mg/L	0,018
	1,0 mg/L	0,035
	1,5 mg/L	0,051
	2,0 mg/L	0,070
	3,0 mg/L	0,102
Amostras	C1	0,027
	C2	0,034
	C3	0,051
	C4	0,063
	C5sup.	0,032
	C5inf.	0,047
	C6	0,038
	T1	0,026
	T2	0,018
	T3	0,031
	M1	0,018
	2	0,026
	6	0,008

Com os valores obtidos foi construída a reta de calibração (fig.63) que permitiu calcular por interpolação as concentrações de chumbo em cada amostra de solo (tab.37).

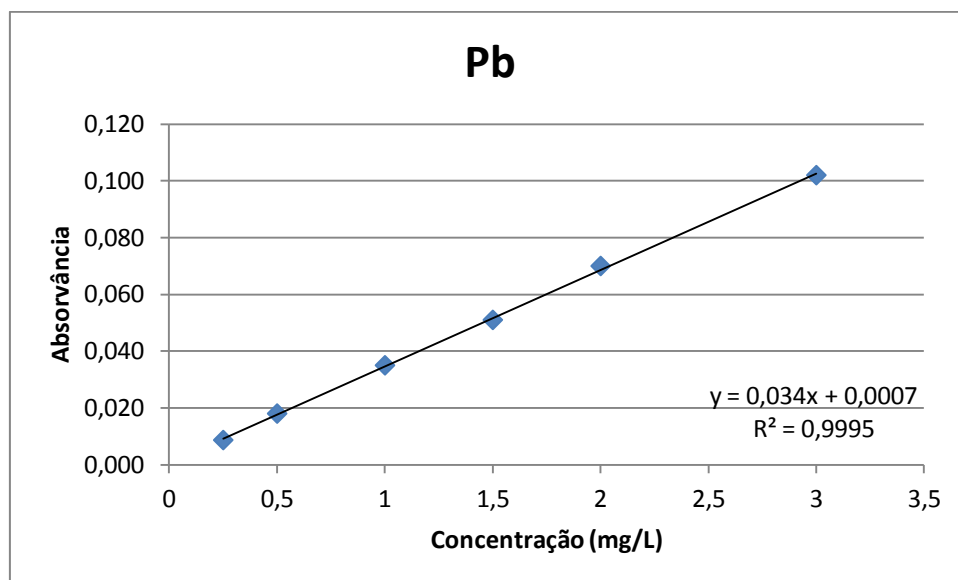


Fig. 63 - Reta de calibração para o chumbo.

Tab. 37 - Valores de concentração de chumbo nos solos da segunda recolha.

	[Pb] mg Pb/kg solo
Amostra C1	38,65
Amostra C2	48,96
Amostra C3	73,98
Amostra C4	91,65
Amostra C5sup.	46,01
Amostra C5inf.	68,10
Amostra C6	54,85
Amostra T1	37,18
Amostra T2	25,40
Amostra T3	44,54
Amostra M1	25,40
Amostra 2	37,18
Amostra 6	10,68

4.2.1. Condutividade elétrica e pH

Para a medição da condutividade elétrica às amostras de solos da segunda recolha, também foi necessário calibrar o condutivímetro. Para tal, foi preparada uma solução de cloreto de potássio 0,01 mol/dm³.

Os resultados obtidos, ainda sem a calibração são apresentados na tabela 38.

Tab. 38 - Valores de condutividade elétrica (µS/cm) e pH para os solos da segunda recolha.

	Condutividade elétrica (µS/cm)	pH
Amostra C1	17,1	4,59
Amostra C2	37,4	4,69
Amostra C3	26,3	4,92
Amostra C4	72,8	4,61
Amostra C5sup.	111,0	6,27
Amostra C5inf.	42,0	5,96
Amostra C6	69,1	4,59
Amostra T1	25,7	6,08
Amostra T2	16,9	4,36
Amostra T3	20,9	5,43
Amostra M1	21,2	4,73
Amostra 2	12,0	4,27
Amostra 6	148,4	6,07
KCl (0,01mol/dm³)	1024	

O valor teórico de KCl de 0,01mol/dm³ a 18°C é de 1220 µS/cm (tab.16).

Estamos em condições de calcular a constante da célula (k) do condutivímetro para obter os valores de condutividade elétrica corrigidos.

Para o cálculo da constante da célula (k):

$$k = \frac{Condutividade\ teórica}{Valor\ experimental}$$

O valor da constante da célula é de 1,20. É necessária a multiplicação dos valores obtido por leitura direta no condutímetro por este valor.

$$\text{Condutividade real} = \text{Condutividade medida} \times 1,20$$

Os valores corrigidos de condutividade elétrica e pH são apresentados na tabela 39.

Tab. 39 - Valores corrigidos de condutividade elétrica (μS/cm) e pH para os solos da segunda recolha.

	Condutividade elétrica (μS/cm)	pH
Amostra C1	20,4	4,59
Amostra C2	44,6	4,69
Amostra C3	31,3	4,92
Amostra C4	86,7	4,61
Amostra C5sup.	132,2	6,27
Amostra C5inf.	50,0	5,96
Amostra C6	82,3	4,59
Amostra T1	30,6	6,08
Amostra T2	20,1	4,36
Amostra T3	24,9	5,43
Amostra M1	25,3	4,73
Amostra 2	14,3	4,27
Amostra 6	176,8	6,07

A tabela 40 apresenta a compilação de todos os valores obtidos para as amostras de solos referentes à segunda recolha, quer a nível de concentrações de metais, quer de condutividade elétrica e pH.

Tab. 40 - Valores de concentração para os elementos analisados, condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$) e pH para os solos da segunda recolha.

	[Fe] (mg kg^{-1})	[Zn] (mg kg^{-1})	[Cu] (mg kg^{-1})	[Cd] (mg kg^{-1})	[Mn] (mg kg^{-1})	[Cr] (mg kg^{-1})	[Pb] (mg kg^{-1})	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	pH
Ref (mg kg^{-1})		1,5-2000	<1-390	<0,01-8	<1-18 300	0,9-1500	<1-890		
Amostra C1	3,92E+04	124,30	37,31	1,94	299,48	2,85	38,65	20,4	4,59
Amostra C2	3,25E+04	42,62	34,77	ND	317,27	5,72	48,96	44,6	4,69
Amostra C3	3,21E+04	43,30	34,26	2,21	228,32	4,64	73,98	31,3	4,92
Amostra C4	4,21E+04	54,92	170,05	0,55	512,95	7,15	91,65	86,7	4,61
Amostra C5sup.	1,87E+05	84,66	42,89	3,04	2861,15	1,41	46,01	132,2	6,27
Amostra C5inf.	7,57E+04	51,16	43,65	2,07	1900,53	3,57	68,10	50,0	5,96
Amostra C6	5,91E+04	47,75	69,80	1,80	655,27	2,85	54,85	82,3	4,59
Amostra T1	3,56E+04	99,01	37,31	2,90	121,59	ND	37,18	30,6	6,08
Amostra T2	3,12E+04	32,88	18,02	1,52	406,22	6,08	25,40	20,1	4,36
Amostra T3	7,59E+04	103,97	42,39	3,60	343,96	ND	44,54	24,9	5,43
Amostra M1	1,60E+04	16,99	14,47	2,35	0,33	1,77	25,40	25,3	4,73
Amostra 2	1,59E+04	18,01	26,14	0,83	52,42	3,93	37,18	14,3	4,27
Amostra 6	2,69E+05	33,90	3,81	1,11	2878,94	ND	10,68	176,8	6,07

Ref (mg kg^{-1}) – valores de referência (adaptado de Radojević e Bashkin, 1999).

ND – não detetado. Cond. – Condutividade elétrica.

Os valores de concentração dos metais analisados nas amostras de solos encontram-se dentro dos valores de referência. O ferro é considerado um contaminante quando a sua concentração nas amostras de solos é superior à concentração de fundo, daí não aparecerem os valores de referência para este elemento.

Valores elevados de condutividade elétrica observam-se em amostras de solos sob a influência das águas de drenagem da mina, estando os baixos valores de condutividade representados em solo fora dessa influência.

Os baixos valores de pH registados correspondem essencialmente a solos naturalmente ácidos.

Foram elaborados gráficos de correlação para os diferentes cátions, de modo a observar a existência de relação entre a concentração dos metais e a condutividade elétrica e pH respetivamente. Com isto podemos observar como os dados se organizam espacialmente para melhor concluir os valores obtidos.

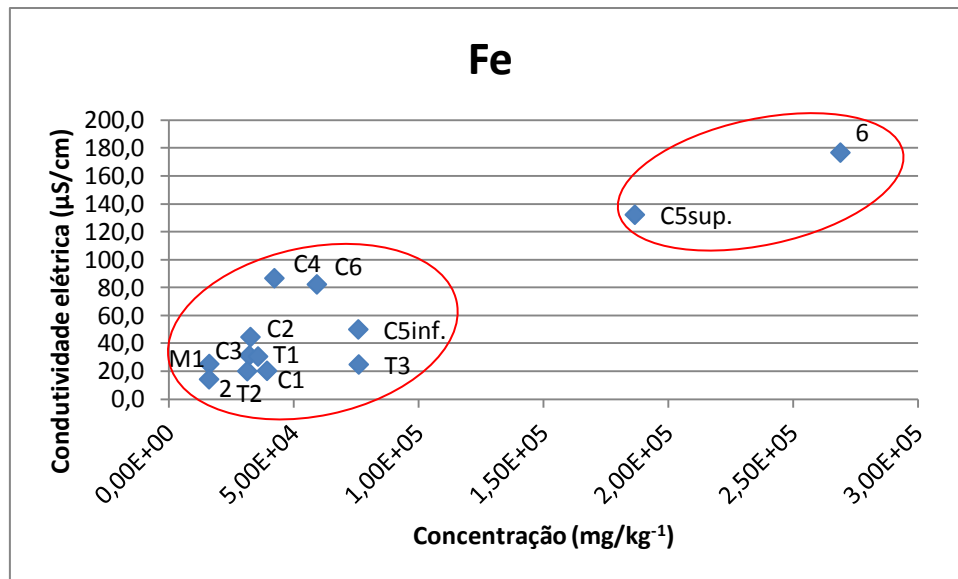


Fig. 64 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o ferro.

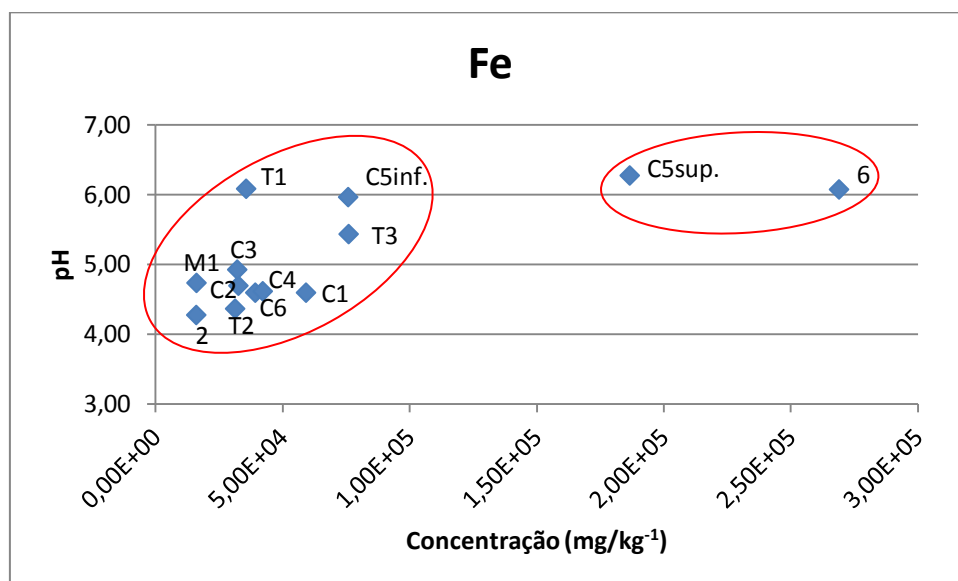


Fig. 65 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o ferro.

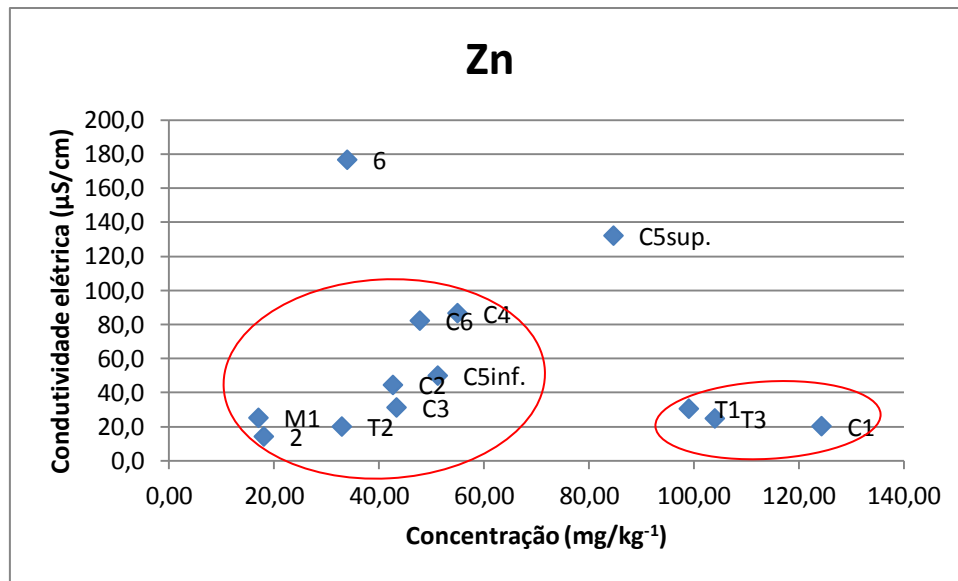


Fig. 66 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o zinco.

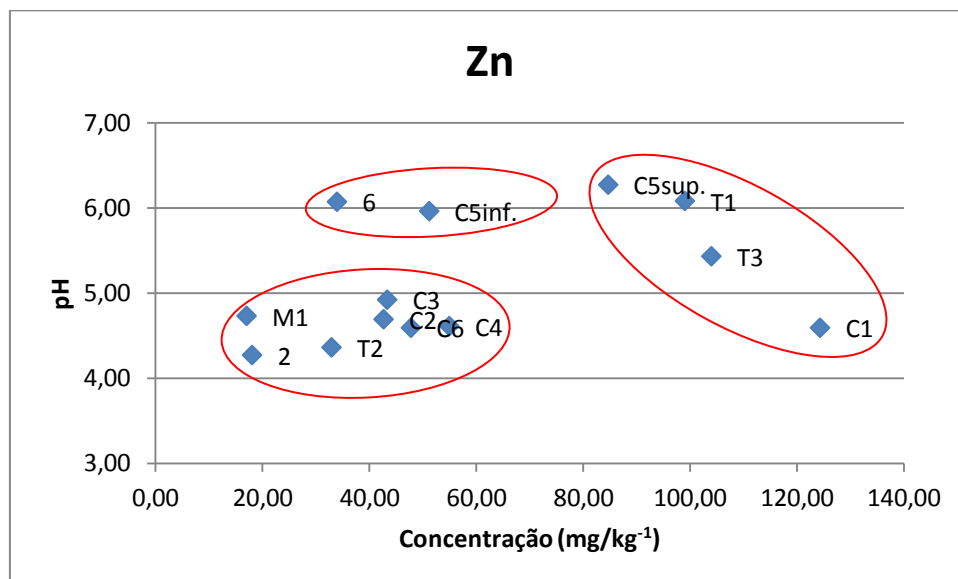


Fig. 67 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o zinco.

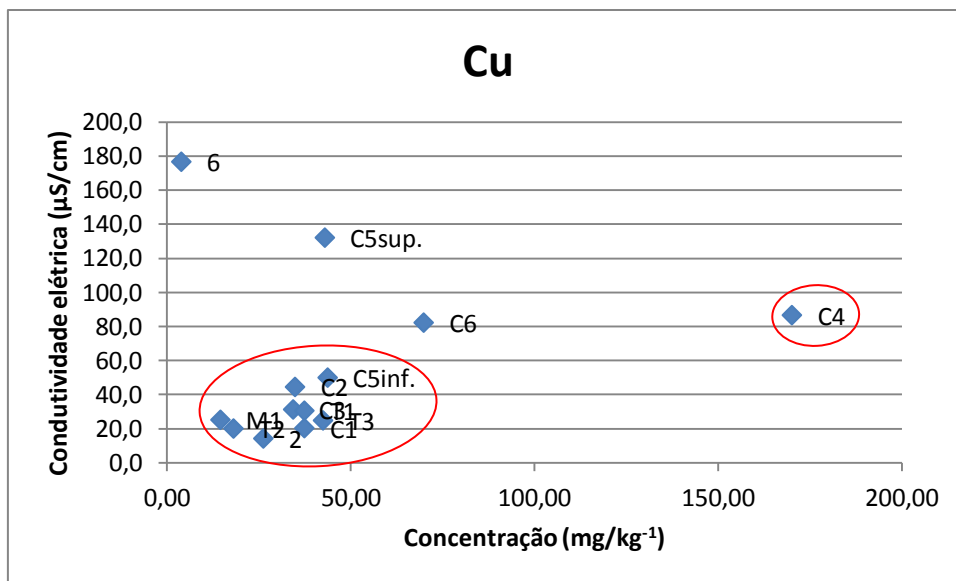


Fig. 68 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cobre.

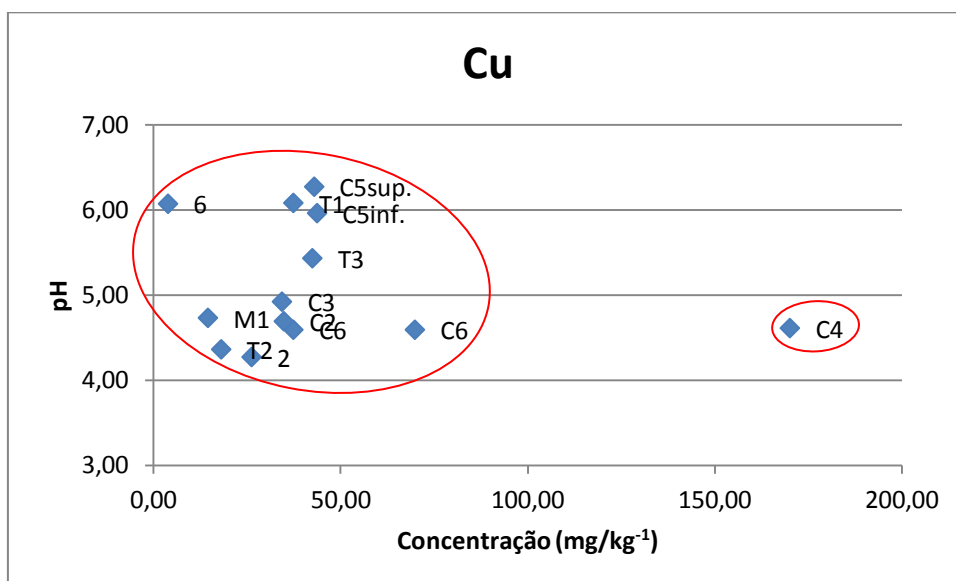


Fig. 69 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cobre.

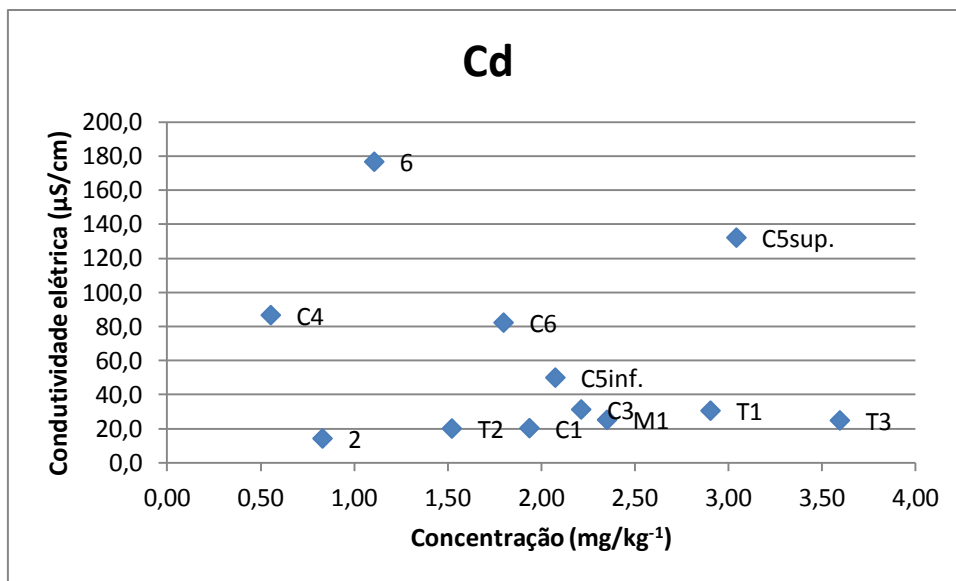


Fig. 70 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cádmio.

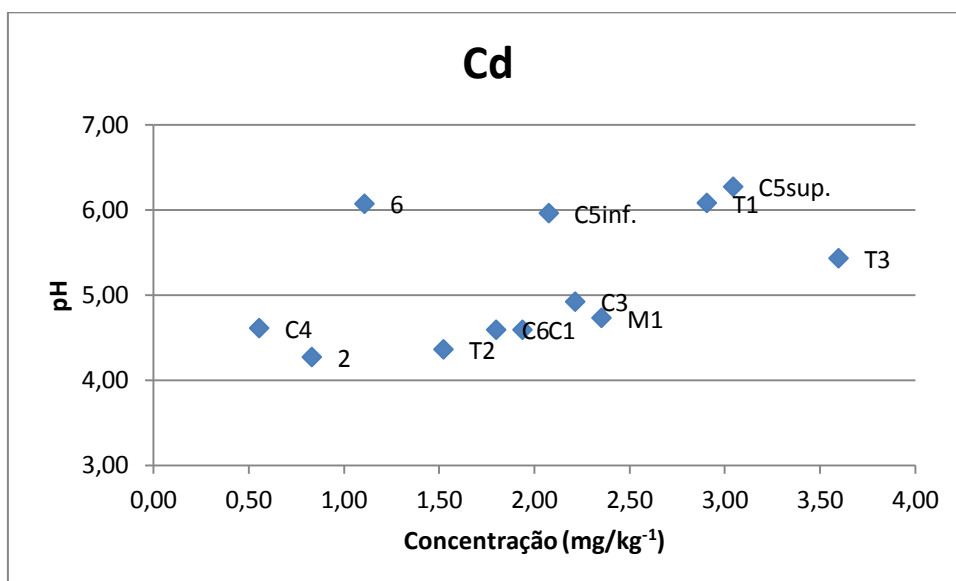


Fig. 71 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cádmio.

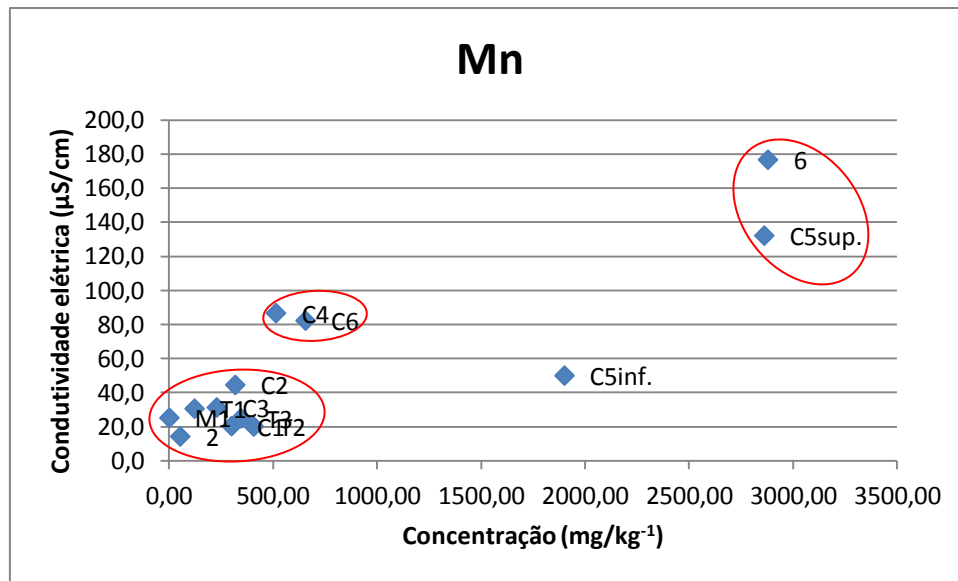


Fig. 72 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o manganês.

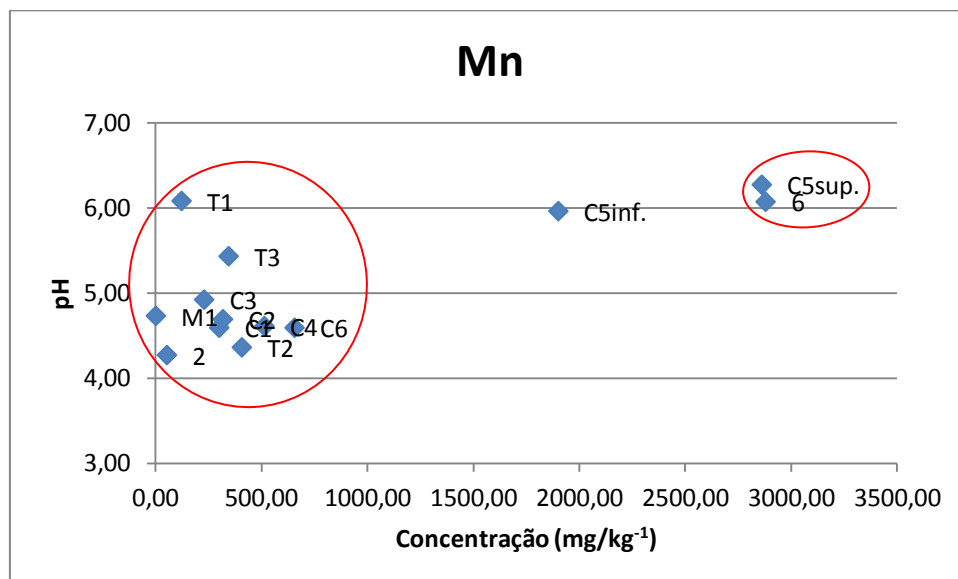


Fig. 73 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o manganês.

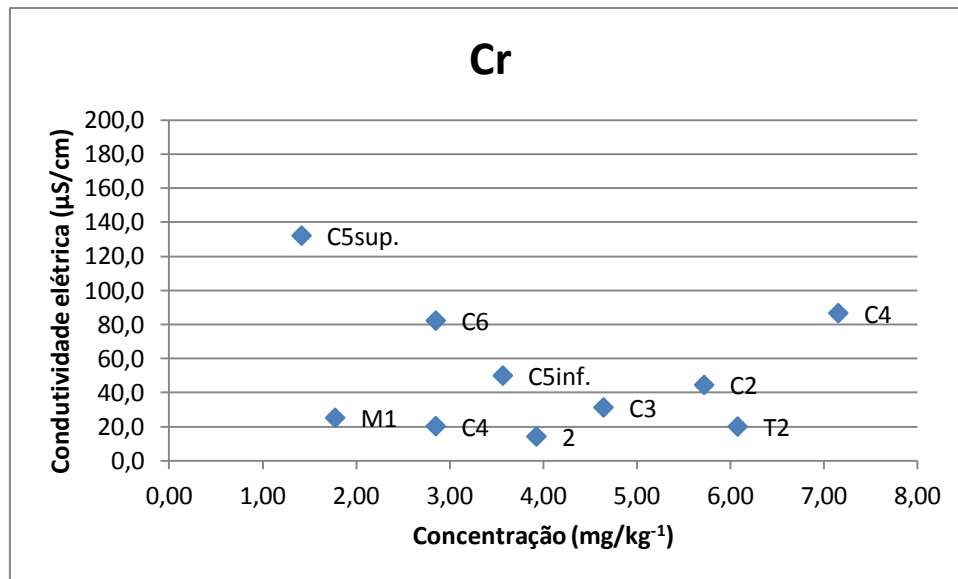


Fig. 74 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o crómio.

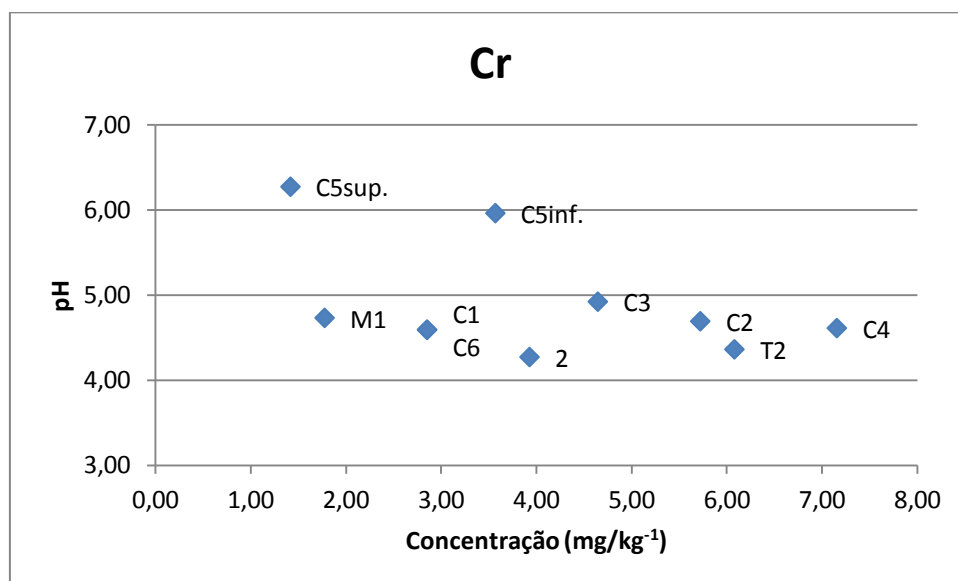


Fig. 75 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o crómio.

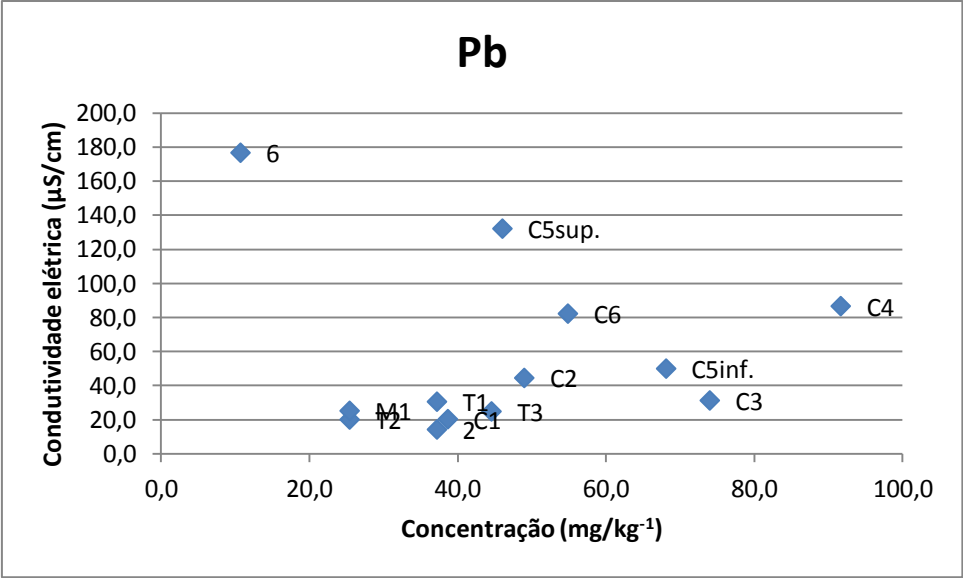


Fig. 76 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o chumbo.

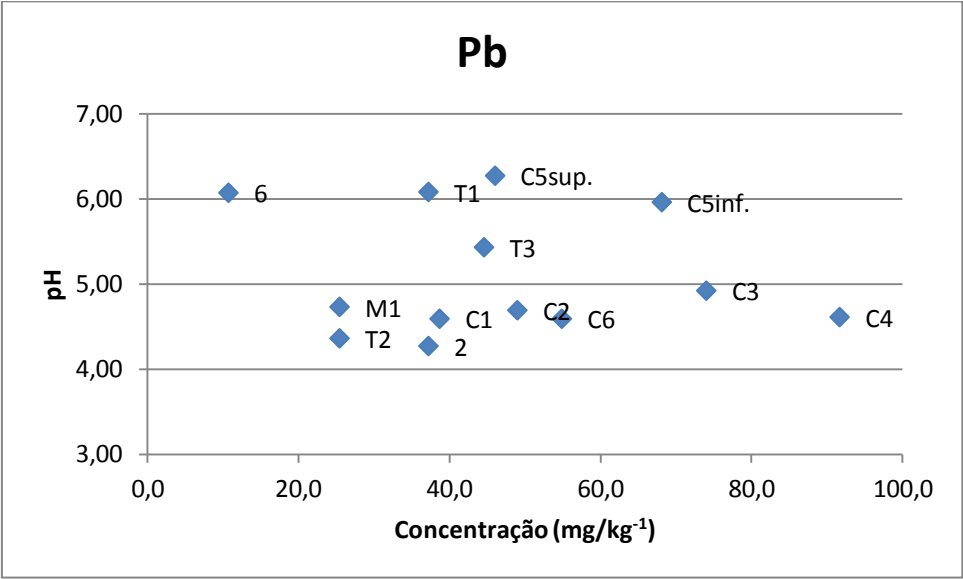


Fig. 77 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o chumbo.

Discussão geral às amostras de solos da segunda recolha.

A amostra de solo 6 apresenta elevados valores de condutividade elétrica e de pH porque está sob a influência de um efluente das águas de drenagem da mina. Estas águas muito provavelmente resultam duma junção de água subterrânea com água termal muito mineralizada que vai afluir ao ribeiro da Murta. A água deste ribeiro por sua vez vai ser utilizada para rega dos campos agrícolas. Pela observação dos gráficos de correlação vemos que os maiores valores de condutividade elétrica encontram-se nas amostras de solos agrícolas C4, C5sup. e C6 e no solo 6. Os baixos valores de condutividade são encontrados em solos que se encontram fora da zona de influência das águas de drenagem da mina (T2 e M1), nos tecnossolos (T1 e T3) e nos solos do campo agrícola 1 (C1, C2 e C3). Os solos dos campos agrícolas são uma mistura de solos naturais com solos contaminados daí os valores intermédios de condutividade elétrica registados nesses solos.

As amostras de solos C5sup. e C5inf., recebem a água do ribeiro da Murta para rega, daí os elevados valores de pH registados nesses solos assim como nos tecnossolos T1 e T3 correspondentes a escombreliras da mina. Baixos valores de pH observam-se em solos naturalmente ácidos (T2 e M1) e em todas as amostras de solos provenientes dos campos agrícolas (C1, C2, C3, C4 e C6) com exceção da camada superficial e da camada inferior da amostra C5.

Os maiores teores de ferro são encontrados nas amostras de solos 6 e C5sup. que se encontram sob a influência das águas de drenagem da mina (fig.64 e 65). As concentrações mais elevadas de zinco são observadas nos solos agrícolas C1 e C5sup. e nos tecnossolos (T1 e T3) que correspondem a escombreliras das minas (fig.66 e 67). A amostra de solo agrícola C4 apresenta valores de concentração elevados em cobre, crómio e chumbo (fig.68, 69, 74-77). O crómio não é detetado nas amostras de tecnossolos (T1 e T3) – fig.74 e 75. Maiores concentrações de cádmio são encontradas no solo agrícola C5sup. e nos tecnossolos (T1 e T3) – fig.70 e 71. O manganês é observado com maiores teores no solo 6 e nos solos agrícolas C5sup. e C5inf. (fig.72 e 73).

Os solos mais contaminados com os metais analisados são os C4, C5 (sup. e inf.) e C6, correspondendo todos eles a amostras de solos do campo agrícola 2 (fig. 78).



Fig. 78 – Localização das amostras de solos contaminadas da segunda amostragem.

A tabela 41 apresenta a compilação de todos os valores obtidos para as amostras de solos referentes à primeira e segunda recolha, quer a nível de concentrações de metais, quer de condutividade elétrica e pH.

Tab. 41 - Valores de concentração para os elementos analisados, condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$) e pH para os solos da primeira e segunda recolha.

		[Fe] (mg kg ⁻¹)	[Zn] (mg kg ⁻¹)	[Cu] (mg kg ⁻¹)	[Cd] (mg kg ⁻¹)	[Mn] (mg kg ⁻¹)	[Cr] (mg kg ⁻¹)	[Pb] (mg kg ⁻¹)	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	pH
	Ref (mg kg ⁻¹)		1,5-2000	<1-390	<0,01-8	<1-18 300	0,9-1500	<1-890		
Primeira recolha	Amostra 1	3,66E+05	55,90	ND	4,83				516,5	6,54
	Amostra 2	1,37E+04	10,08	7,07	ND				47,9	4,44
	Amostra 3	2,76E+05	56,11	ND	4,39				98,2	6,51
	Amostra 4	2,13E+04	13,34	1,59	1,03				71,5	4,73
	Amostra 5	2,71E+04	19,04	4,02	0,73				64,6	4,17
	Amostra 6	3,34E+05	49,79	ND	4,10				360,0	6,61
	Amostra 7	3,07E+05	75,25	ND	3,95				82,2	5,82
	Amostra 8	2,48E+04	14,56	ND	ND				41,8	4,37
Segunda recolha	Amostra C1	3,92E+04	124,30	37,31	1,94	299,48	2,85	38,7	20,4	4,59
	Amostra C2	3,25E+04	42,62	34,77	ND	317,27	5,72	49,0	44,6	4,69
	Amostra C3	3,21E+04	43,30	34,26	2,21	228,32	4,64	74,0	31,3	4,92
	Amostra C4	4,21E+04	54,92	170,05	0,55	512,95	7,15	91,7	86,7	4,61
	Amostra C5sup.	1,87E+05	84,66	42,89	3,04	2861,15	1,41	46,0	132,2	6,27

	Amostra C5inf.	7,57E+04	51,16	43,65	2,07	1900,53	3,57	68,1	50,0	5,96
	Amostra C6	5,91E+04	47,75	69,80	1,80	655,27	2,85	54,8	82,3	4,59
	Amostra T1	3,56E+04	99,01	37,31	2,90	121,59	ND	37,2	30,6	6,08
	Amostra T2	3,12E+04	32,88	18,02	1,52	406,22	6,08	25,4	20,1	4,36
	Amostra T3	7,59E+04	103,97	42,39	3,60	343,96	ND	44,5	24,9	5,43
	Amostra M1	1,60E+04	16,99	14,47	2,35	0,33	1,77	25,4	25,3	4,73
	Amostra 2	1,59E+04	18,01	26,14	0,83	52,42	3,93	37,2	14,3	4,27
	Amostra 6	2,69E+05	33,90	3,81	1,11	2878,94	ND	10,7	176,8	6,07

Ref (mg kg⁻¹) – valores de referência (adaptado de Radojević e Bashkin, 1999).

ND – não detetado. Cond. – condutividade elétrica.

Com esta tabela, vamos elaborar gráficos de correlação incluindo na mesma figura as amostras de solos da primeira e segunda recolha, para consolidar os resultados já anteriormente fundamentados.

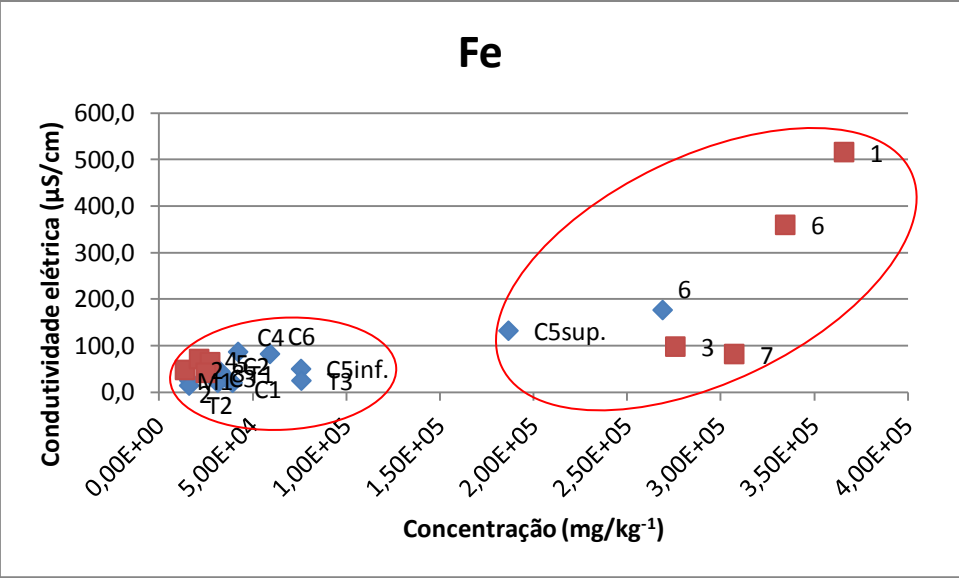


Fig. 79 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o ferro.

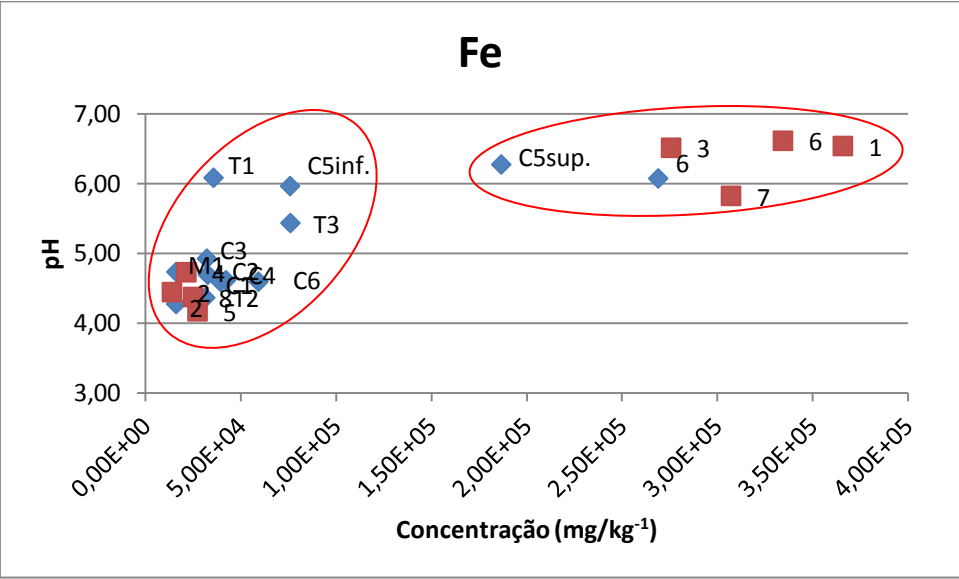


Fig. 80 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o ferro.

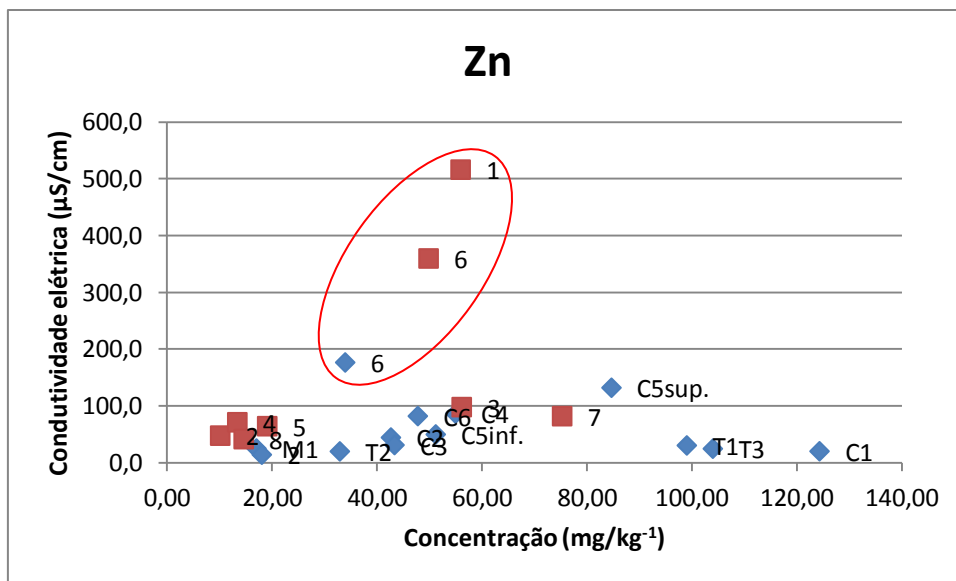


Fig. 81 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o zinco.

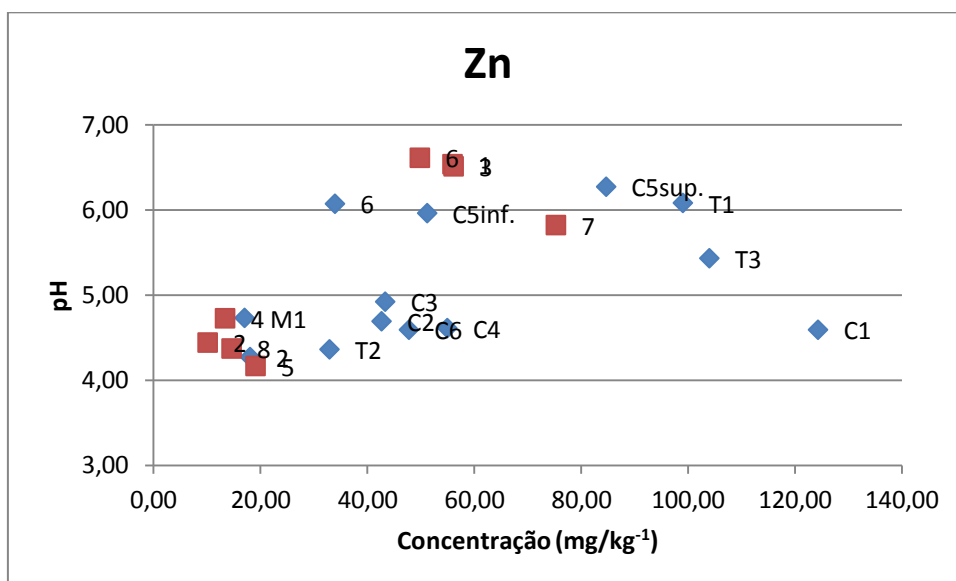


Fig. 82 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o zinco.

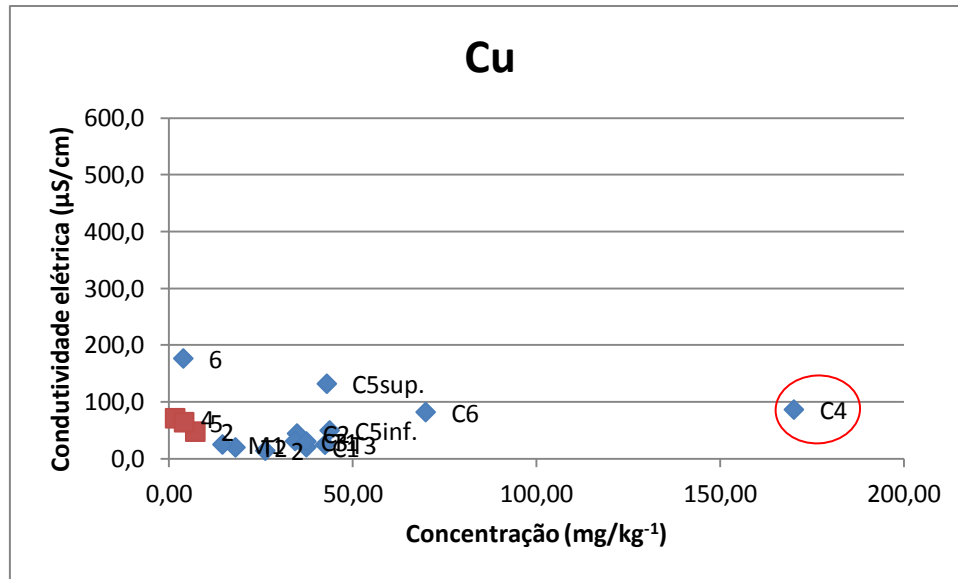


Fig. 83 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cobre.

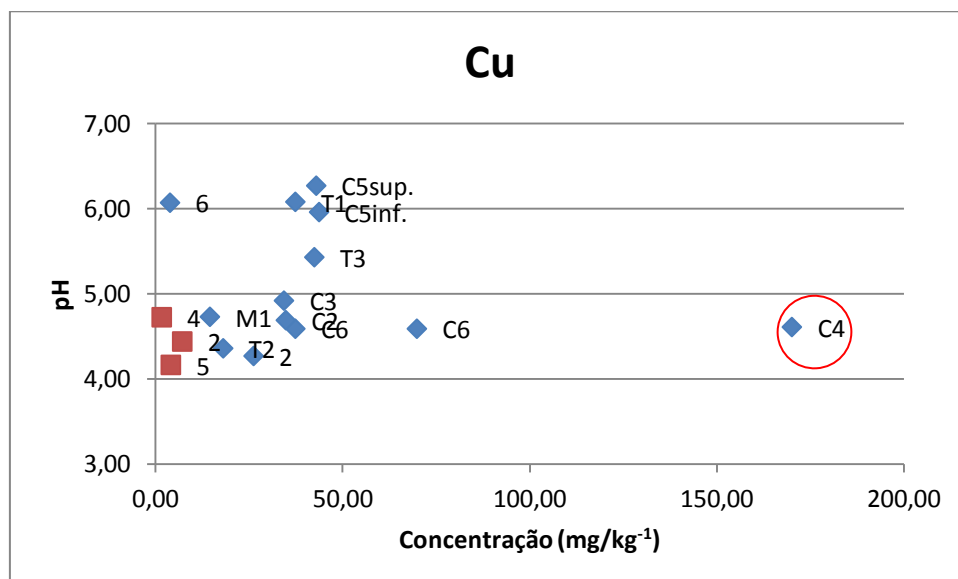


Fig. 84 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cobre.

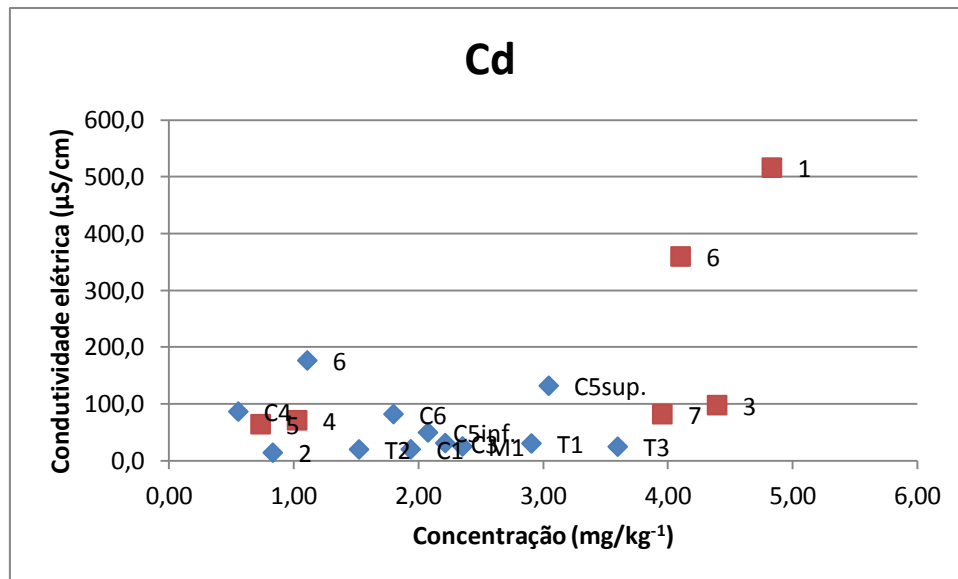


Fig. 85 - Gráfico de correlação entre a concentração e a condutividade elétrica para o cádmio.

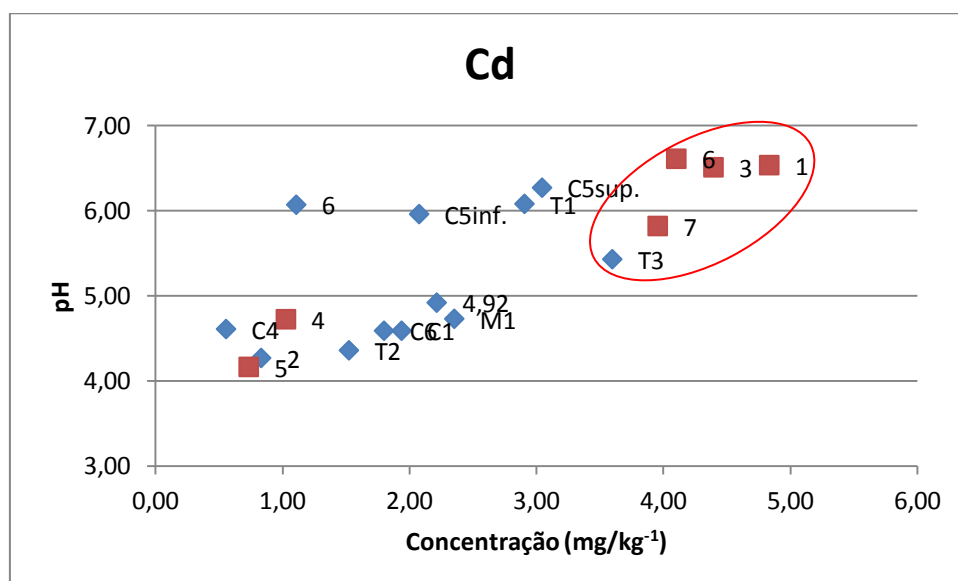


Fig. 86 - Gráfico de correlação entre a concentração e o pH para o cádmio.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.Considerações Finais

O presente trabalho permitiu compreender a interligação entre atividades humanas e a natureza e a forma como estas podem interferir no seu equilíbrio.

Verifica-se no local de estudo a contaminação de solos por drenagem de águas ricas em ferro provenientes da exploração mineira em São Pedro da Cova.

Pelas análises efetuadas às amostras de solos, é notória a presença de contaminação por ferro nas zonas envolventes às saídas das galerias da mina, bem como dos solos adjacentes ao ribeiro da Murta a jusante do ponto descarga dos efluentes das galerias. Também foi possível realizar análises ao zinco, cobre, cádmio, manganês, crómio e chumbo conforme a disponibilidade do material de laboratório. As amostras de solos recolhidas foram levadas para análise mineralógica na Universidade de Aveiro, contudo sem resultados em tempo útil.

É fundamental anular, ou pelo menos minimizar, o impacte das descargas das águas de drenagem da mina, não só pela óbvia contaminação dos solos, como também pelos problemas da sua utilização para fins agrícolas.

Bibliografia

- AGROCONSULTORES & GEOMETRAL, 1995; *Carta dos Solos e Carta de Aptidão da Terra de Entre Douro e Minho — Memórias*.
- BIANCHIN, L. (2012). Apontamentos de *Engenharia química. Análise instrumental I. Espectrometria de absorção atômica*. Universidade Feeval. Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas – ICET.
- COUTO, H., 1993. *As mineralizações de Sb-Au da região Dúrico-Beirã*. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- COUTO, H.; LOURENÇO, A. (2008). *Alterações climáticas no Paleozóico*.
- ESPINHA MARQUES, J. (2012). Apontamentos de *Gestão de Recursos Naturais: O Solo*. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- FAO [Food and Agriculture Organization of the United Nations] (2006). *World reference base for soil resources*.
- FUNGARO, D.; IZIDORO, J. (2006). *Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão*. Quím. Nova vol.29 no.4 São Paulo July/Aug. 2006.
- JONES, J. BENTON, 2001. *Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis*. CRC Press LLC, Florida.
- LENCASTRE, A. & FRANCO, F. M. (1992). *Lições de Hidrologia*. Universidade Nova de Lisboa.
- PORTA, J., LÓPEZ-ACEVEDO, M. & ROQUERO, C. (1999). *Edafologia para la agricultura y el medio ambiente*. Ediciones Mundi-Prensa.
- RADOJEVIĆ, M.; BASHKIN, V. N. (1999). *Practical Environmental Analyses*. The Royal Society of Chemistry.
- RIBEIRO, L. M. A. (2012). Apontamentos de aulas. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- RIBEIRO J., JESUS A.D.P., FLORES D. 2010. *Petrografia e geoquímica orgânica das escombrelas de carvão da Bacia Carbonífera do Douro – implicações ambientais*. Revista Eletrónica de Ciências da Terra. 9(12): 1 – 4.

SILVA, S., 2003. *Aspectos Hidrogeoambientais da Região de Valongo – Avaliação da Qualidade da Água (sector do Parque Paleozóico de Valongo, São Pedro da Cova)*. Tese de Mestrado. Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Varenes, A. (2003). *Produtividade dos solos e ambiente*. Escolar Editora.

Webgrafia

- Geomundo:
<http://geomundo.com.br/meio-ambiente-40129.htm>
- Google Earth:
<http://earth.google.com>
- Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA):
<http://meteo.pt> (consultado em 15/05/2013).
- Sandoxcientifiica:
http://www.sandoxcientifica.com/equip_medio_ambiente.html
- Universidade Feeval. Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas – ICET:
<http://ebah.com.br/content/ABAAAfXa8AE/espectrometria-absorcao-atomica>